



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Caracterización de la microestructura y resistencia a la corrosión de las multicapas de nitruro de niobio y niobio depositadas con el sistema sputtering magnetrón desbalanceado

Wilson Hernández Muñoz

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Bogotá, Colombia

2011

Caracterización de la microestructura y resistencia a la corrosión de las multicapas de nitruro de niobio y niobio depositadas con el sistema sputtering magnetrón desbalanceado

Wilson Hernández Muñoz

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Materiales y Procesos

Director:

Ph. D. Jhon Jairo Olaya Flórez

Línea de Investigación:

Tratamientos superficiales

Grupo de Investigación:

Análisis de Falla Integridad y Superficies

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Bogotá, Colombia

2012

Dedico este trabajo a:

Sonia Esperanza. Sin tu amor y apoyo constantes esta tesis no hubiera sido posible.
Por siempre te amaré.

Mi mamá. Su amor y soportes incondicionales me han llevado a donde estoy. No me alcanzará la vida para agradecerle.

Mis hermanas, mis sobrinos y sobrinas.

Mis compañeros de la maestría. En especial a Leonardo y Carlos.

Agradecimientos

Al director de esta tesis por la oportunidad y asesoría

A la Dirección de Investigación y Bienestar (DIB) por su apoyo económico para la realización de la pasantía.

A la Dra. Sandra Rodil por permitirme hacer la pasantía en la UNAM.

Al Dr. Enrique Camps por su apoyo en el ININ.

A todas las demás personas que no he nombrado

Resumen

El propósito del presente trabajo de investigación es evaluar la resistencia a la corrosión de las multicapas de nitruro de niobio-niobio que fueron depositadas sobre sustratos de acero AISI 304. Como segundo objetivo se pretende estudiar el efecto del período de la multicapa en dicha propiedad, para lo cual se depositaron multicapas cuyos períodos fueron 1000, 500, 100, 71, 50, 30, 25 y 17 nm. El espesor total de las mismas se mantuvo en un valor de 1 μm .

Las pruebas de corrosión realizadas fueron polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica, en ambos casos el electrolito empleado fue una solución de agua y cloruro de sodio al 3% a temperatura ambiente. El comportamiento a la corrosión fue evaluado mediante las curvas de polarización potenciodinámica, los diagramas de Bode y el modelamiento mediante un circuito eléctrico. Además se calcularon parámetros como la densidad de corriente de corrosión, el potencial de corrosión y la resistencia a la polarización.

La caracterización microestructural se realizó mediante difracción de rayos X, la cual también sirvió para estudiar el tamaño de grano y la porosidad. Para caracterizar la superficie se recurrió a la microscopía electrónica de barrido.

El análisis de las imágenes mostró una estructura columnar de las multicapas, las capas individuales de nitruro de niobio y de niobio se depositaron en forma pareja y regular. La superficie resultante de las multicapas fue uniforme, con muy pocos defectos y de baja rugosidad.

Los resultados de los ensayos potenciodinámicos mostraron que las multicapas poseen una corriente de corrosión más baja que el acero AISI 304, mientras que su potencial de corrosión es más noble que el acero AISI 304. Las multicapas con períodos pequeños mostraron mejor resistencia a la corrosión que las demás.

Por su parte los resultados del test de impedancia electroquímica indicaron que la resistencia a la polarización y la capacitancia del recubrimiento se mantienen cuando el tiempo de inmersión aumenta, por lo tanto existe una mejora apreciable en la protección contra la acción del electrolito. Se pudo comprobar que el período de la multicapa influye en los dos parámetros citados.

En conclusión se puede afirmar que las multicapas de NbN/Nb mejoran la resistencia a la corrosión del acero AISI 304 formando una efectiva barrera a la difusión del electrolito; el mecanismo de corrosión propuesto consiste en la formación de una película pasiva en los poros del recubrimiento que lo aísla protegiéndolo del ataque corrosivo.

Palabras clave: películas delgadas, nitruro de niobio, multicapas, corrosión

Abstract

The purpose of this research is to evaluate the corrosion resistance of the multilayers of niobium-niobium nitride that were deposited on AISI 304 steel substrates. The second objective was to study the effect of the multilayer period on this property, The used multilayer periods were 1000, 500, 100, 71, 50, 30, 25 and 17 nm. The total thickness of multilayers remained at a value of 1 micron.

Corrosion tests were conducted potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. In both cases, the used electrolyte was a solution of water and sodium chloride to 3% at room temperature. The corrosion behavior was evaluated by potentiodynamic polarization curves, Bode diagrams, and modeling by an electrical circuit. Also, others parameters such as corrosion current density, corrosion potential and polarization resistance were calculated.

The microstructural characterization was performed by X-ray diffraction, which it also allowed to study the grain size and porosity. Scanning electron was used to surface characterization.

The image analysis showed a columnar structure of the multilayers. The individual layers of niobium nitride and niobium were deposited evenly and regularly. The surfaces of the multilayers were uniform, with very few defects and low roughness.

The results of potentiodynamic tests showed that the multilayers have a lower corrosion current than steel AISI 304, while its corrosion potential is more noble than steel AISI 304. The multilayers with small periods showed better corrosion resistance than others.

On the other hand, the results of electrochemical impedance tests indicated that the polarization resistance and capacitance of the coating were maintained when the immersion time increases. These results demonstrated a significant improvement in

protection against the action of the electrolyte. It was found that the multilayer period influenced in both parameters mentioned above.

In conclusion, we can say that the multilayers of NbN/Nb improved the corrosion resistance of AISI 304 steel, forming an effective barrier to the diffusion of the electrolyte. The corrosion mechanism proposed is the formation of a passive film in the pores of the coating. This film isolates the coating, protecting it from corrosive attack.

Keywords: thin films, niobium nitride, multilayers, corrosion

Contenido

	Pág.
1. Estado del arte	23
2. Marco teórico.....	41
2.1.1 Crecimiento de las películas delgadas	42
2.2.1 Aspectos básicos.....	46
2.2.2 Clasificación de los procesos de sputtering	47
2.2.3 Aspectos físicos del sputtering	50
2.4.1 Técnicas electroquímicas.....	54
2.5.1 Difracción de rayos X	57
2.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	58
2.5.3 Nanoindentación	59
2.5.4 Espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS)	62
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	64
3.3.1 Parámetros de depósito de multicapas	66
3.5.1 Polarización potenciodinámica	69
3.5.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	69
3.5.3 Circuitos eléctricos equivalentes	70
3.6.1 Difracción de rayos X (XRD)	70
3.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	71
3.6.3 Perfilometría.....	71
3.6.4 Nanoindentación	71
3.6.5 Espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS)	71
3.7.1 Cálculo de los límites (superior e inferior) y del número de repeticiones	72
3.7.2 Número de réplicas	73
3.7.3 Fuentes de error experimental	75
3.7.4 Análisis Anova.....	75

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	76
4.1.1	Cálculo del tamaño de grano	77
4.2.1	Espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS)	80
4.2.2	Nanoindentación	83
4.3.1	Polarización potenciodinámica	85
4.3.2	Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	89
4.3.3	Modelamiento mediante el circuito equivalente	93
4.3.4	Mecanismo de corrosión propuesto para las multicapas de NbN/Nb	100
5.	CONCLUSIONES.....	105
6.	ANEXO 1	106
7.	ANEXO 2	107
8.	ANEXO 3	109
9.	ANEXO 4	113
10.	ANEXO 5	114
11.	BIBLIOGRAFÍA.....	115

1. Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Variación de la composición química y la de la tasa de depósito en función del contenido de nitrógeno presente en la mezcla de gases	24
Figura 1-2: Variación de la dureza (HV) y la carga crítica en función de la presión de nitrógeno (a). Espectro de difracción de rayos X para una película de NbN depositada sobre un sustrato de carburo cementado a una presión de nitrógeno igual a 0.67 Pa(b)	25
Figura 1-3: Variación de la dureza de una película de NbN en función del voltaje bias del sustrato (a) y de la temperatura del mismo (b). Micrografía SEM de la superficie del mismo recubrimiento depositado a -150 V (c)	26
Figura 1-4: Pruebas potenciodinámicas para los distintos recubrimientos	29
Figura 1-5: (a) Curvas de polarización potenciodinámicas de la multicapa de TiN/NbN en el electrolito de NaCl, también se muestra las mediciones hechas para capas de TiN y NbN. (b) variación de la corriente de corrosión y del potencial de corrosión en función del número de capas depositadas en la multicapa de TiN/NbN	30
Figura 1-6: Curvas de polarización potenciodinámica para las multicapas de CrN/NbN depositadas a temperaturas de 200°C y 400°C, adicionalmente se incluyen las curvas de una capa de CrN obtenida comercialmente y la del sustrato.....	31
Figura 1-7. (a) Espectro XRD de las superredes de TiN/NbN. (b) Imagen obtenida a través de microscopía electrónica de transmisión en el modo campo claro de la seccion transversal de las superredes TiN/NbN.....	32
Figura 1-8: Curvas de polarización potenciodinámica para distintos tipos de recubrimientos estudiados por Fenker et al.	33
Figura 1-9. (a) Espectro XRD de las superredes TiN/NbN para distintos períodos. (b) Espectro XRD para distintas temperaturas de recocido. (c) Variacion de la dureza con el período. (d) Curvas de polarización para las superredes TiN/Nb, TiN, NbN y el acero para herramientas	34
Figura 1-10: Curvas de polarización potenciodinámicas para superredes de CrN/NbN depositadas por varias técnicas PVD, también se ha incluido un recubrimiento de cromo electroplateado.	35
Figura 1-11. Curvas de polarización potenciodinámicas de superredes de CrN/NbN y un recubrimiento de Cr depositados sobre acero AISI 304	36
Figura 1-12. Curvas de polarización para el acero AISI 304 sin recubrimiento y con NbN a distintos voltajes bias	36
Figura 1-13. Curvas de polarización anódicas para las multicapas de TiN/CrN, una película de TiN y otra de CrN	37

Figura 1-14: Esquematización del mecanismo de corrosión propuesto para multicapas de TiN/CrN	38
Figura 1-15: Esquema del mecanismo de corrosión propuesto para multicapas de CrN/NbN	39
Figura 1-16: Mecanismo de corrosión para las multicapas de WC–Ti _{1-x} Al _x N propuesto por Ahn et al	40
Figura 2-1: Representación esquematizada de los modelos de nucleación y crecimiento de películas delgadas. (a) Volmer-Weber, (b) Frank-Van der Merwe, (c) Stransky- Krastanov	42
Figura 2-2: Esquematización del modelo para una película depositada mediante sputtering.	43
Figura 2-3: Parámetros de un recubrimiento en forma de multicapas.	44
Figura 2-4: Clasificación de los procesos desarrollados para depositar películas delgadas	45
Figura 2-5: Esquema de un equipo para el proceso de sputtering	46
Figura 2-6: Esquema del proceso sputtering magnetrón	48
Figura 2-7: Configuraciones de los magnetrones: cilíndrica (a), planar (b)	48
Figura 2-8: Comparación de tres procesos de sputtering en relación con el voltaje y corriente de descarga	49
Figura 2-9: Comparación de la forma del campo magnético entre un magnetrón balanceado y otro desbalanceado	50
Figura 2-10: Representación de una multicapa compuesta por dos capas de espesores	51
Figura 2-11: Esquematización de la variación de la dureza en función del tamaño de grano	52
Figura 2-12: Esquema de la obtención de la corriente y potencial de corrosión mediante la ecuación de Tafel [14]	53
Figura 2-13: Representación de las distintas zonas de corrosión en un metal	53
Figura 2-14: Montaje experimental para el uso de un potenciostato	54
Figura 2-15: Esquema de la extrapolación Tafel	55
Figura 2-16: Esquema de un gráfico de Nyquist	56
Figura 2-17: Diagramas de Bode, impedancia versus frecuencia y ángulo de fase en función de la frecuencia	56
Figura 2-18: Esquema del montaje para la obtención de un espectro XRD de una película delgada	57
Figura 2-19: Esquema de la configuración Bragg-Brentano para la difracción de rayos X	58
Figura 2-20: Esquema de un microscopio electrónico de barrido	59
Figura 2-21: Esquematización de un nanoindentador	60

Figura 2-22. (a) Forma y principales ángulos de un indentador Berkovich []. (b) representación del área de contacto y profundidad de la huella en un indentador Berkovich.	60
Figura 2-23: Ejemplo de una curva típica de un ensayo de nanoindentación	61
Figura 2-24: Representación de un espectro RBS para una película delgada compuesta por dos materiales. Se incluye además un esquema del montaje de dicha medición	63
Figura 3-1. Componentes del sistema para depositar películas mediante la técnica sputtering con magnetrón desbalanceado.....	65
Figura 3-2. Difractograma de rayos X del silicio usado como sustrato	65
Figura 3-3. Espectro de rayos X del acero AISI 304	66
Figura 3-4. Difractograma de la película de NbN depositada sobre acero AISI 304....	67
Figura 3-5. Espesores de las películas de nitrato de niobio y niobio para distintos tiempos.	69
Figura 3-6. Curvas de densidad de corriente de corrosión obtenidas mediante el equipo Gamry.	74
Figura 4-1. Espectro de rayos X para las multicapas de NbN	76
Figura 4-2. Variación del tamaño de grano con el período de la multicapa.....	77
Figura 4-3: Cortes transversales de la monocapa de nitrato de niobio observados mediante SEM a 40000X.	78
Figura 4-4: Sección transversal de una bicapa (a) y de 2 bicapas (b), ambas de nitrato de niobio-niobio	79
Figura 4-5: Corte transversal de las multicapas con períodos 100 nm (a) y 50 nm (b) 79	
Figura 4-6: Micrografías de la superficie de multicapas de NbN/Nb de período 17 nm (izq.) y 71 nm (der).	80
Figura 4-7. Espectro RBS y su simulación mediante SIMNRA para una multicapa de NbN/Nb con período 500 nm.....	82
Figura 4-8. Espectros RBS experimental y simulado de una multicapa de NbN/Nb con un período de 100 nm.	82
Figura 4-9. (a) Variación de la nanodureza de las multicapas de NbN/Nb en función del período. (b) H^3/E^2 de las multicapas de NbN/Nb en función del período de bicapa.	83
Figura 4-10. Curvas potenciodinámicas para las distintas multicapas, a modo de comparación se han trazado las curvas del acero AISI 304 y de la monocapa de NbN	86
Figura 4-11. Comportamiento de la corriente de corrosión(i_{corr}) (a), potencial de corrosión(E_{corr}) (b) y porosidad con la variación del período de bicapa (c).....	87
Figura 4-12. Comparación de la resistencia a la corrosión de distintos recubrimientos.	88
Figura 4-13. Variación del potencial de reposo con el tiempo para las multicapas.....	89
Figura 4-14: Diagramas de Bode para el acero AISI 304 a distintos tiempos de inmersión.	90
Figura 4-15. Diagramas de Bode en función del período de las multicapas para tiempos de inmersión de 1, 24,48 y 192 horas.....	91

Figura 4-16: (a) Esquematización de un recubrimiento sumergido en un electrolito []. (b) Circuito equivalente usado para modelar el comportamiento electroquímico de las multicapas de NbN/Nb. (c) circuito eléctrico usado para modelar las multicapas. 94

Figura 4-17. Diagramas de Bode y sus curvas de ajuste mediante circuitos eléctricos correspondientes a las multicapas de período: 1000 nm (a), 100 nm (b), 50 nm y 17 nm. El tiempo de inmersión para todas fue 192 horas. 95

Figura 4-18. Variación de la resistencia a la polarización de la interface sustrato-recubrimiento (R_{cor}) en función del tiempo de inmersión y del período de las multicapas 97

Figura 4-19: Variación de la resistencia a la polarización (R_{pol}) en función del tiempo de inmersión y del período de la multicapa 98

Figura 4-20. Variación de C_c con respecto al tiempo de inmersión y al período de la multicapa. 99

Figura 4-21. Esquema del mecanismo de corrosión para las multicapas de NbN/Nb 101

Figura 4-22. Micrografías SEM de la multicapa con período 30 nm mostrándose defectos superficiales 102

2. Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Relación de investigaciones sobre la influencia de ciertas variables en las propiedades de los nitruro de niobio	26
Tabla 1-2: Parámetros obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica	31
Tabla 2-1: Descripción de las distintas zonas para las películas depositadas mediante sputtering	43
Tabla 3-1: Composición nominal del acero inoxidable AISI 304	66
Tabla 3-2: Espesores de capas de nitruro de niobio utilizados en investigaciones.....	72
Tabla 3-4. Espesores y cantidad de bicapas empleados en algunas investigaciones sobre multicapas	73
Tabla 3-5: Niveles del factor período de bicapa.	73
Tabla 3-5: Resultados obtenidos de las mediciones de la corriente de corrosión.....	74
Tabla 4-1: Concentración elemental y densidad superficial de las multicapas de 500 nm y 100 nm de período.	81
Tabla 4-2: Listado de las distintas multicapas depositadas mediante diferentes procesos con su respectiva medición de nanodureza.....	85
Tabla 4-3: Relación de los cálculos del parámetro H^3/E^2 para una serie de multicapas	85
Tabla 4-4: Análisis de varianza para la corriente de corrosión	88
Tabla 4-5: Análisis ANOVA para el potencial de corrosión de las bicapas.....	88
Tabla 4-6: Resultados del modelamiento mediante un circuito equivalente.....	96
Tabla 4-7: Resultados del análisis ANOVA para la resistencia a la polarización de las multicapas.....	99
Tabla 4-8. Cálculo del porcentaje de porosidad para las multicapas en función del tiempo de inmersión	103

3. Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidades
ARE	Evaporación reactiva activada	
A	Área	mm
ABS	Arc-bond sputtering	
AES	Espectroscopía de electrones auger	
ARC	Evaporación por arco catódico	
ASTM	American society for testing materials	
B	Ancho del pico medido en la mitad de su intensidad	
C ₂	Capacitancia del metal expuesto	F.cm ²
C _c	Capacitancia del recubrimiento	F.cm ²
C _{dl}	Capacitancia de doble capa	F
d	Tamaño grano	nm
E	Potencial	V
E	Módulo elasticidad	Pa
e	Error experimental	
E _{corr}	Potencial corriente de corrosión	V
ECS	Electrodo de calomel saturado	
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	
F	Constante de Faraday	C/mol
FCC	Face centered cubic	
F _{max}	Máxima fuerza aplicada que deja una huella	mN
H _A	Dureza capa	
h _c	Profundidad de contacto	
HD	Dureza calculada según la fórmula de Oliver-Pharr	
h _{max}	Profundidad de huella	um
H _{multicapa}	Dureza de multicapa	
I	Corriente	A
IBAD	Ionized cluster beam deposition	
i _{corr}	Densidad de corriente de corrosión	A/cm ²
l	Longitud de los poros	nm
MBE	Molecular Beam Epitaxy	
MD	Modelo Movcham y Demchysim	
Me	Ion metálico	
n	Número de repeticiones del experimento	
OCP	Potencial circuito abierto	mV
P	Porosidad	
PVD	Physical Vapour Deposition	
R	Constante de los gases	
r	Factor de rugosidad del recubrimiento	
RBS	Espectroscopía de Retrodispersión Rutherford	
R _{cor}	Resistencia a la transferencia de carga de la interfaz sustrato-recubrimiento	Ω.cm ²
RF	Radio frecuencia	
R _{pc}	Resistencia a la polarización del recubrimiento	Ω.cm ²
R _p	Resistencia a la polarización	Ω.cm ²
R _{po}	Resistencia a la transferencia de carga de la porosidad	Ω.cm ²
R _{ps}	Resistencia a la polarización del sustrato	Ω.cm ²

Símbolo	Término	Unidades
R_s, R_{soln}	Resistencia de la solución	$\Omega.cm^2$
SEM	Scan Electronic Microscopy	
S_{pooled}	Varianza conjunta	
T	Temperatura	$^{\circ}C$
t_A	Espesor capa	nm
UBM	Sputtering magnetron desbalanceado	
XRD	X Ray Diffraction	
Z	Número de electrones de la reacción,	
	Impedancia	
$Z'(\omega)$	Parte real de la impedancia	Ω
$Z''(\omega)$	Parte imaginaria de la impedancia	Ω
ΔE_{corr}	Diferencia entre el potencial de corrosión del recubrimiento y del sustrato	V

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidades
ϵ	Constante dieléctrica de la película delgada	A/cm
ϵ_0	Constante de permitividad en el espacio libre	$8,854 \times 10^{-12}$ F/m
ρ	Resistividad del electrolito en los poros	$\Omega.cm^2$
μ	Media general	
τ_i	Efecto del tratamiento i	
ϵ_{ij}	Error que incorpora todas las fuentes de variabilidad en el experimento	
β_a	Pendiente de Tafel anódica	
λ	Longitud de onda de rayos X	nm
θ	Ángulo de difracción	$^{\circ}$
ω	Frecuencia	hz
η	Potencial de polarización	V
σ	Desviación estándar	

Introducción

La búsqueda de materiales con mejores características que los tradicionales no es una tendencia sino que ha sido la constante en la industria y la tecnología, esto es así porque siempre han existido problemas inherentes con el desempeño en servicio de componentes y estructuras; una de esas dificultades que más aqueja a los ingenieros es la corrosión. Tómese el caso de la industria de procesamiento de alimentos donde se requieren materiales que no reaccionen con su entorno generando productos tóxicos o cambien las propiedades organolépticas de éstos, igualmente éstos deben ser capaces de resistir la corrosión generada por: (1) el contacto con las sustancias orgánicas, (2) el ambiente de las plantas procesadoras y (3) durante los procesos de limpieza de los equipos.

Uno de los materiales más usados en esa industria es el acero AISI 304 debido a su buena resistencia a la corrosión y a su precio, esta propiedad se ve influenciada por dos factores: el pH de las sustancias en contacto con la superficie y la presencia o ausencia de iones Cl^- o Br^- [1]. Aunque los alimentos en general poseen un rango de pH entre 3 y 8, los procesos de desinfección de la maquinaria y contenedores con agentes desinfectantes, a base de hipoclorito de sodio que contiene iones Cl^- , pueden generar corrosión por picadura [1].

Se han desarrollado una serie de materiales con el propósito de mitigar el efecto de la corrosión, entre las cuales se destacan los recubrimientos, especialmente aquellos depositados en forma de película delgada. Aunque inicialmente se emplearon para recubrir herramientas de corte, la investigación mostró que las películas delgadas poseían otras propiedades, es el caso del niobio depositado como recubrimiento, este metal de transición inicialmente despertó el interés científico por sus propiedades superconductoras, pero recientemente se han descubierto nuevas características como su dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión. En cuanto a ésta última cabe mencionar como distintos investigadores han mostrado que depositado en forma de carburos mejoran la protección de los aceros como el AISI 4140 [2] y el AISI 304L [3] o que la densidad de corriente de corrosión del acero AISI 304 es baja si se deposita capas de nitruro de niobio con la técnica UBM [4]. También cabe resaltar que en recubrimientos depositados en forma de multicapa los nitruros de niobio alcanzan propiedades mecánicas interesantes, así por ejemplo estructuras del tipo TiN/NbN , TiN/Nb alcanzan durezas hasta de 52 GPa [5].

Estas y otras investigaciones al respecto han mostrado que los nitruros de niobio en forma de multicapa solos o formando multicapas con otros nitruros mejoran notablemente la resistencia a la corrosión de los aceros; pero una vez revisadas las bases de datos disponibles se encuentra que no hay investigaciones acerca de las multicapas de nitruro de niobio depositadas sobre acero AISI 304, existe pues un vacío al respecto y se presenta una oportunidad de investigar sobre el particular.

Para depositar películas delgadas se emplean distintos procesos, una de las más empleados es la pulverización catódica (PVD, Physical Vapour Deposition), la cual permite que una variada gama de materiales, especialmente nitruros y carburos de metales de transición, pueda ser depositada logrando una amplia variación de las propiedades dando [1]. Dentro de las técnicas PVD se encuentra el sputtering con magnetron desbalanceado (UMB, Unbalanced Magnetron) cuya configuración del campo magnético no solo alcanza el blanco vaporizando sus átomos y depositándolos sobre el sustrato sino también alcanza a éste; de esta forma se logra una mayor densidad de corriente iónica, lo cual ha demostrado ser eficiente para modificar la microestructura de las películas y en particular para formar depósitos con mayor densidad y menor rugosidad [6-7].

El presente trabajo de investigación pretende evaluar la resistencia a la corrosión de multicapas de nitruro de niobio-niobio (NbN/Nb) depositadas sobre acero AISI 304 mediante el sistema de magnetrón sputtering desbalanceado. Lo cual a su vez se desarrollará mediante las siguientes actividades:

- Depositar multicapas de nitruro de niobio-niobio sobre acero AISI 304 mediante el sistema de magnetrón sputtering desbalanceado variando el flujo de nitrógeno logrando espesores de capa de 100 nm a 500 nm.
- Caracterizar las multicapas nitruro de niobio-niobio identificando su microestructura (fases y dirección cristalográfica) y composición mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos de X y espectroscopía de retrodispersión Rutherford.
- Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos producidos empleando las técnicas polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica.

En el capítulo 1 se desarrollan los antecedentes, además se expone la justificación de la investigación así como sus objetivos.

El capítulo 2 se dedica a exponer los fundamentos teóricos tanto del proceso de depósito de las multicapas como de las distintas técnicas de caracterización microestructural y electroquímicas usadas en el presente estudio.

El diseño experimental es el tema central del capítulo 3, adicionalmente se describe la metodología seguida para obtener los recubrimientos y los datos, y se dan las especificaciones de los equipos usados en las distintas pruebas.

En el capítulo 4 se exponen los resultados obtenidos tanto la caracterización microestructural como la superficial. Gran parte del mismo se dedica al análisis de resultados logrados en las pruebas electroquímicas (polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia), el énfasis se hace en el efecto que tiene el período de las multicapas sobre distintos parámetros y la resistencia a la corrosión.

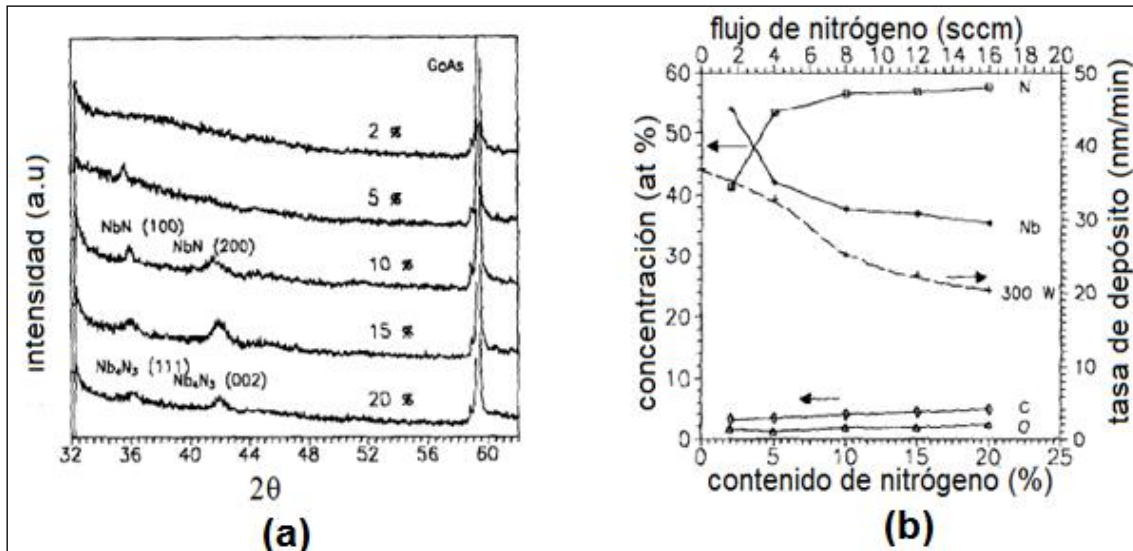
Finalmente en el quinto capítulo se exponen las conclusiones más importantes sobre los resultados logrados.

1. Estado del arte

Los nitruros de niobio han sido objeto de estudio durante muchos años, inicialmente lo fueron debido por sus propiedades eléctricas, luego aparecieron investigaciones reportando sus propiedades mecánicas y tribológicas, últimamente han aparecido estudios que demuestran sus características como recubrimientos resistentes a la corrosión, sobre esto último hay que aclarar que los resultados obtenidos se refieren a capas simples de dichos nitruros o formando, junto con otros materiales, multicapas. En razón a lo anterior, este apartado se ha dividido en dos partes; en la primera se presentan estudios que describen la influencia que tienen ciertas variables sobre la microestructura y propiedades mecánicas. En la segunda parte, se dan a conocer investigaciones relacionadas con la resistencia a la corrosión de los nitruros depositados como una sola capa o formando parte de multicapas. Siendo la gran mayoría depositados mediante el sistema sputtering magnetrón.

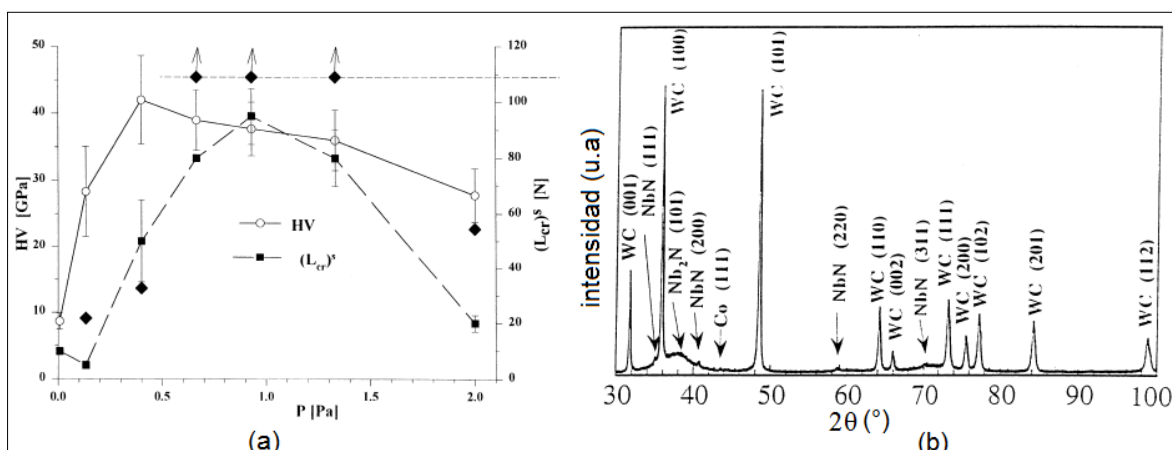
La investigación de Brčka y Hotovy [8] se centró en el comportamiento del proceso de deposición desde la óptica del flujo de gases y la composición final de la mezcla nitrógeno-argón. Encontraron que el contenido de dicho gas en las películas de NbN que se encuentran creciendo depende de la cantidad de nitrógeno que fluye dentro de la cámara (véase figura 1-1(a)), sin embargo cuando el contenido en la mezcla fue igual o mayor al 10%, el nitrógeno presente en las películas aumentó ligeramente, esto se debió a que se alcanzó un nivel de saturación de átomos de nitrógeno tal que no se pueden enlazar dentro de la película; de otro lado cuando el porcentaje fue menor o igual al 5%, el cambio de átomos de nitrógeno incorporados a la capa fue insignificante. La figura 1-1 (b) muestra que el contenido de nitrógeno también influye en la cristalinidad de las películas de NbN, por debajo del 10% los recubrimientos fueron amorfos, mientras que si dicho porcentaje fluctúa entre el 10 y 15% los películas presentaron estructuras cristalinas, las cuales fueron FCC cuya orientación preferencial fue (111). Con un porcentaje superior al 20% presentaron una fase tetragonal Nb₄N₃.

Figura 1-1: Variación de la composición química y la de la tasa de depósito en función del contenido de nitrógeno presente en la mezcla de gases [8]



Como se mostró en el estudio anterior el contenido de nitrógeno influye en la estructura de las películas de nitruro de niobio, por tanto es de esperarse que también lo haga en las propiedades mecánicas de dicho recubrimiento, Zhitomirsky et al. [9] estudiaron cómo variaba la dureza de películas de nitruro de niobio depositadas mediante la técnica de arco en vacío, para las cuales se varió la presión de nitrógeno. Como lo muestra la figura 1-2 (a) la dureza inicialmente presenta un incremento cuando la presión de nitrógeno aumenta, este comportamiento permanece hasta 0.4 Pa, en este punto la dureza alcanza su mayor valor, cuando la presión supera este punto la dureza decrece; esto se debe a la presencia de la fase Nb₂N. El máximo valor de la dureza se explica porque los granos de la película estaban orientados al azar. La misma gráfica muestra los resultados de la prueba de adhesión, donde se observa la variación que experimenta la carga crítica en función de la presión de nitrógeno, al igual que en el caso de la dureza dicho parámetro aumenta con el incremento de la presión hasta alcanzar un máximo de 95 N, a partir de este punto comienza a disminuir, el análisis de modo de fallo permite concluir que se presentó una fractura frágil relacionada con la presencia de la fase Nb₂N, es decir, cuando el contenido de esta fase disminuyó la carga crítica aumentó.

Figura 1-2: Variación de la dureza (HV) y la carga crítica en función de la presión de nitrógeno (a). Espectro de difracción de rayos X para una película de NbN depositada sobre un sustrato de carburo cementado a una presión de nitrógeno igual a 0.67 Pa(b) [9]

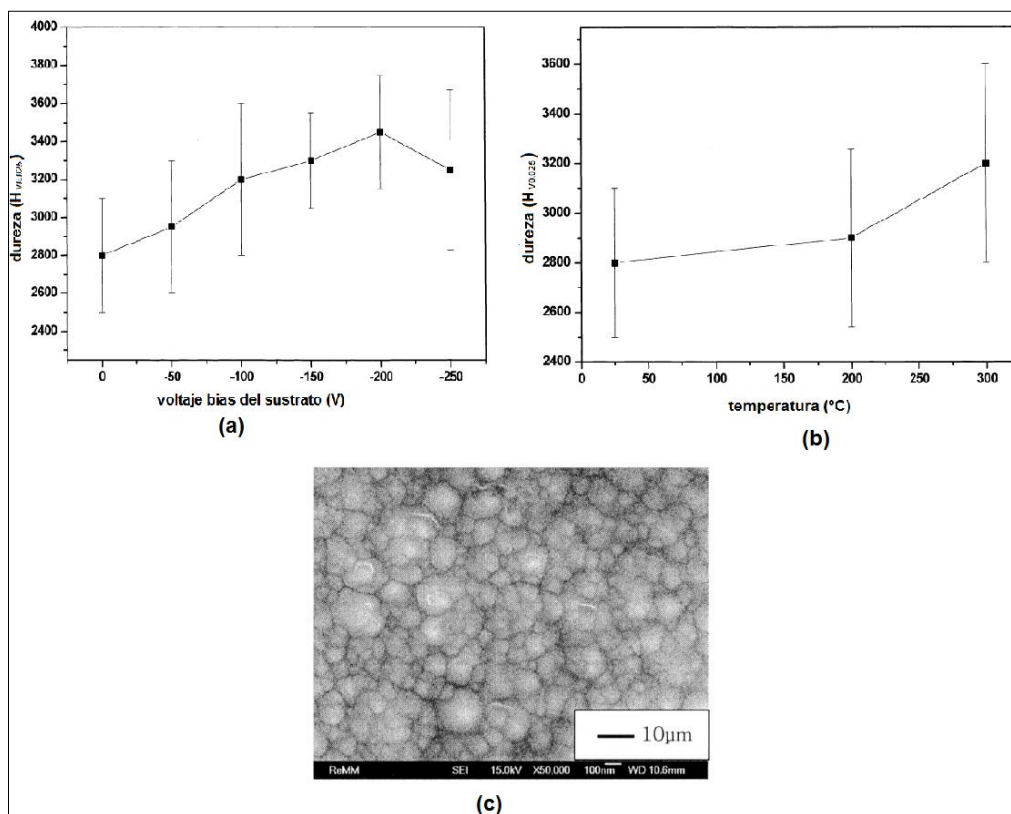


Por su parte el análisis mediante difracción de rayos X mostró que con el aumento de la presión la intensidad del pico de la fase δ -NbN en la orientación (311) aumentaba sugiriendo que dicha fase tenía dirección cristalográfica preferencial (véase figura 1-2 (b)). A presiones inferiores a 0.67 Pa se observó una mezcla de fases entre la δ -NbN y β -Nb₂N.

Otra de las variables que afectan el proceso de deposición de películas delgadas son el voltaje bias y la temperatura del sustrato, Kim et al. [10] evaluaron el efecto estos parámetros sobre la estructura, dureza y adherencia de las recubrimientos de NbN. Para tal efecto depositaron las películas sobre distintos materiales (acero M2, vidrio y acero inoxidable), como se puede apreciar en la figura 1-3 (b) la dureza se incrementa a medida que la temperatura también lo hace, el punto máximo de dureza correspondió a una temperatura de 300°C, otro efecto que tuvo el aumento de la temperatura consistió en la formación de una estructura en forma de domo, este efecto se puede ver en la figura 1-3(c) donde se aprecia la micrografía SEM de la superficie de una película depositada a una temperatura de 300°C, la conclusión al respecto fue que con el aumento de la temperatura la movilidad de los átomos se incrementa, lo que a su vez produce crecimiento de grano con la consecuencia del aumento de la dureza. Respecto del efecto de la temperatura del sustrato sobre la adherencia se observó que ésta decrece cuando aquella aumenta, este comportamiento se debió a la presencia de inclusiones de oxinitruro de niobio, compuesto que fue detectado mediante difracción de rayos X.

La figura 1-3(a) muestra la influencia del voltaje bias sobre la dureza de las películas, como se puede observar dicha propiedad mecánica incrementa su valor cuando el voltaje hace lo propio, este comportamiento se mantiene hasta que el voltaje alcanza los -200 V, punto en el cual la dureza alcanza su máximo, a partir de ahí la dureza disminuye. Las micrografías SEM revelaron que a bajos valores del voltaje bias la superficie de las películas no mostró la estructura de domo, en aquellos recubrimientos depositados a voltajes elevados presentaron la mencionada estructura. En las películas crecidas a voltajes bias superiores a -250 V se fue perdiendo dicha estructura. Estos efectos tienen su explicación en que a medida que el voltaje aumenta, la energía cinética de iones de niobio y argón se acrecienta, produciendo estructuras más densas y por lo tanto más duras, sin embargo, si el voltaje sigue aumentando la estructura colapsa produciendo un descenso en la dureza.

Figura 1-3: Variación de la dureza de una película de NbN en función del voltaje bias del sustrato (a) y de la temperatura del mismo (b). Micrografía SEM de la superficie del mismo recubrimiento depositado a -150 V [10] (c)



La tabla 1-1 presenta un listado de otros estudios relacionados con la influencia de las variables del proceso de deposición y propiedades sobre diversas propiedades de los nitruros de niobio.

Tabla 1-1: Relación de investigaciones sobre la influencia de ciertas variables en las propiedades de los nitruros de niobio

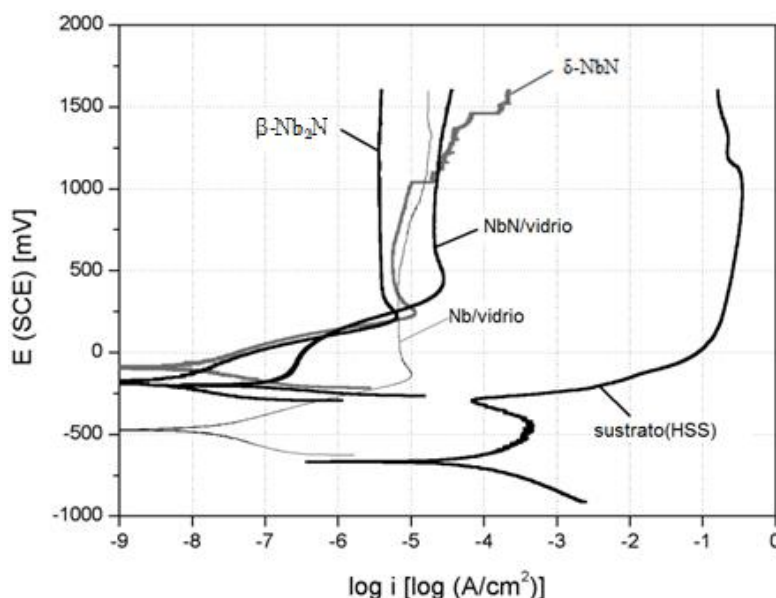
Autor (es)	Variables de estudio	Hallazgos más relevantes	Máxima dureza lograda (GPa)	Referencia
Havey, Zabinski, Walck	Presión parcial de nitrógeno: 4×10^{-4} Torr, 6×10^{-4} Torr, 8×10^{-4} Torr. Temperatura sustrato: ambiente y Voltaje bias	Estructura: al aumentar la presión parcial de nitrógeno se observó que las películas de NbN cambian de la fase cúbica a una mezcla entre cúbica-hexagonal. El incremento del voltaje bias induce en las películas una orientación al azar, esto en razón a que a voltajes elevados los átomos adquieren más energía generando cristales más densos que crecen más compactos y en al azar. Mediante XPS se pudo determinar que la presión parcial de nitrógeno no afecta los enlaces Nb-N. Propiedades: la fase cúbica registró, en promedio, menor dureza que la mezcla cúbica-hexagonal. La adhesión de los recubrimientos aumentó con el incremento de la presión parcial de nitrógeno; cuando el voltaje bias registró valores altos la adhesión disminuyó, este comportamiento fue atribuido a que los iones que bombardeaban el blanco poseían más energía, lo cual a su vez generó elevados valores de los esfuerzos.	32.9	[11]

Autor (es)	Variables de estudio	Hallazgos más relevantes	Máxima dureza lograda (GPa)	Referencia
Benkahoul, Martínez, Karimi, Sanjinés, Lévy	Relación N/Nb Presión parcial nitrógeno variando entre 3 y 40 Pa Temperatura sustrato: ambiente y 400°C	Estructura: se encontró que la presión parcial de nitrógeno y la relación N/Nb son directamente proporcionales, cuando aquella varió entre 3% y 40%, ésta mostró valores comprendidos entre 0.61 y 1.06. Si $0.61 < N/Nb < 0.98$ la fase depositada de NbN es cúbica; por su parte si $0.98 < N/Nb < 1.06$ se obtiene una fase hexagonal. El tamaño de grano aumenta si la mencionada relación también lo hace hasta un máximo 0.96, este fenómeno se explica porque cuando la presión parcial de nitrógeno se incrementa decrece la intensidad de los iones metálicos, los cuales son los responsables del bombardeo y densificación de las películas; a partir 0.96 el tamaño de grano decae y la fase hexagonal aparece, esto se explica por el hecho de la baja movilidad de las fronteras de grano entre dicha fase y la cúbica. Propiedades: la dureza y el módulo de Young están influenciados por el tipo y cantidad de las fases del NbN presentes, cuando se presenta alta concentración de la fase hexagonal la dureza y el módulo de elasticidad son elevadas, mientras que la fase cúbica registró un valor bajo de dureza (~25 GPa)	40	[12]
Han, Hu, Tian, Li, Mingyuan	Presión parcial de nitrógeno variando entre 0.05 y 8 Pa. Temperatura ambiente	Los recubrimientos fueron depositados mediante sputtering RF. Estructura: la fase principal de las películas de NbN es la delta cuya estructura cristalina es FCC. A bajas presiones se encuentra la fase Nb ₂ N que es HCP, la fase δ-NbN muestra la orientación preferencial (200). Cuando la presión parcial supera los 0.04 Pa, se deposita la fase ε-NbN mientras que la fase NbN muestra la orientación preferencial (220). La explicación para el cambio de la textura de la fase delta puede ser debido al crecimiento coherente de ésta con las demás. Propiedades: con el incremento de la presión parcial la dureza aumenta hasta lograr un máximo de 36.6 GPa para 0.02 Pa, a partir de este punto la presión descende, este descenso se atribuye a la presencia de la fase Nb ₂ N cuya característica es ser de baja dureza.	36.6	[13]
Sandu, Benkahoul, Parlinska-Wojtan, Sanjinés, Lévy	Presión parcial de nitrógeno variando entre 7 y 37 Pa Temperatura sustrato: 400 °C	Estructura: se presenta un cambio de fase cuando la presión aumenta, inicialmente (presión=7 Pa) aparece la fase β, entre dicha presión y 19 Pa se presenta una mezcla entre la fase β y δ', para 21 Pa el NbN cristaliza solo en la fase δ', a partir de dicho punto y hasta 37 Pa el nitrógeno de niobio es una mezcla entre δ' y δ. Propiedades: con el aumento de la presión la dureza crece hasta un máximo valor de 40 GPa para 21 Pa, luego comienza a disminuir. La dureza de las películas se ve influenciada por la presencia de las fases, los bajos valores se relacionan con la aparición de la fase β, pero también porque el tamaño de grano influye, cuando éste es pequeño la dureza es baja.	40	[14]
Cansever	voltaje bias: -100 V, -150 V, -250 V	Películas depositadas mediante la técnica arco en vacío. Estructura: la fase δ-NbN es la que más se presenta en las películas obtenidas, para los voltajes -200 V y -250 V se observó que la orientación preferencial fue (100). Para todos los valores de voltaje bias la microestructura de las películas estuvo determinada por el modelo T. Propiedades: el máximo valor de la dureza se obtuvo para el voltaje de -250 V, esto se explica por los elevados esfuerzos residuales de la película. La más elevada adhesión se consiguió con el voltaje antes citado y la más baja se midió con un voltaje de -250 V, esto fue achacado a los esfuerzos residuales presentes en el recubrimiento. Los valores de la carga crítica en el test de adhesión se mantuvieron en el rango 3-5 N.	39	[15]

Autor (es)	Variables de estudio	Hallazgos más relevantes	Máxima dureza lograda (GPa)	Referencia
Fontalvo	Presión parcial N_2	<p>Recubrimientos depositados empleando la técnica sputtering magnetrón desbalanceado.</p> <p>Estructura: se obtuvieron dos fases del NbN (δ y ϵ) y la fase β-Nb₂N. La presión parcial de nitrógeno y el voltaje bias afectan la composición de los recubrimientos, así cuando ésta es del 6% de N_2 solo se encontró la fase β, al aumentar la presión alrededor del 24% se deposita la fase ϵ, si la presión continua aumentando hasta llegar al 40% se encontró la fase δ.</p> <p>Propiedades: la fase ϵ mostró la máxima dureza, cuando la película consta de las fases β y δ exhibieron el menor valor de dicha propiedad (39GPa), la diferencia en estos valores se debió a los esfuerzos compresivos generados por el mayor bombardeo de iones y también al menor tamaño de grano de las estas fases.</p> <p>Los mayores valores del desgaste a temperatura ambiente se midieron en la fase delta ($\sim 10^{-14}$ m³/Nm). Al aumentar la temperatura de las pruebas de desgaste (500°C) el coeficiente de fricción bajó a 0.7, este descenso se debe a la formación de la película de óxido Nb₂O₅.</p>	45	[16]

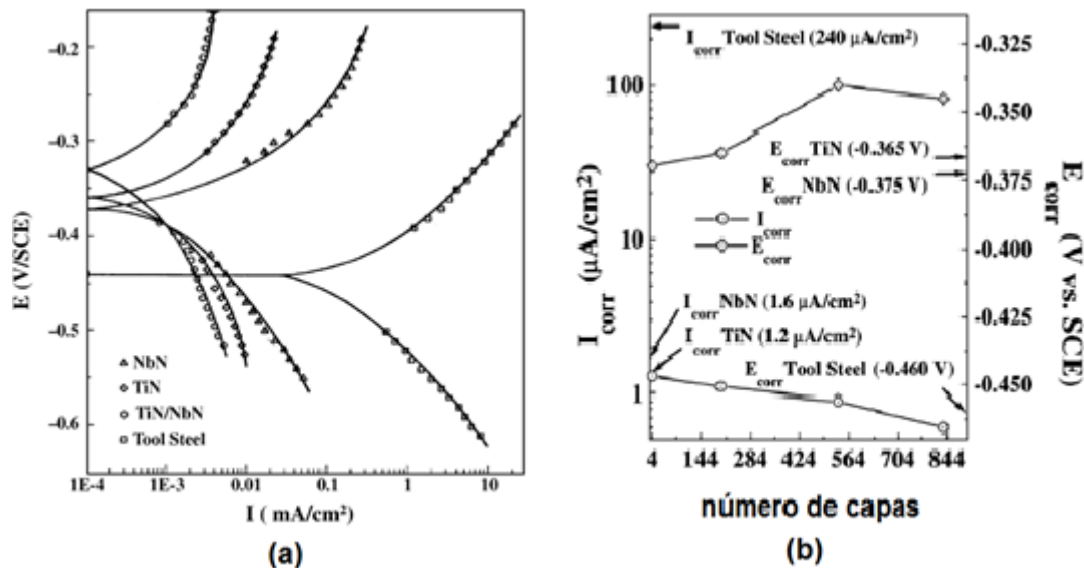
Fenker et al. [17] depositaron películas de NbN a distintas presiones parciales de nitrógeno, como era de esperarse se obtuvieron distintas fases y estructuras. A bajas presiones (10^{-2} Pa) se depositó la fase β -Nb₂N cuya microestructura no posee granos reconocibles la cual corresponde a la zona de transición del modelo Thornton-Messier; al aumentar la presión parcial de nitrógeno (2×10^{-1} Pa) las películas se compone de la fase δ -NbN, que se caracteriza por su estructura columnar y corresponde a la zona 1 del citado modelo. La figura 1-4 presenta los resultados de las pruebas de polarización potenciodinámica realizada en una solución de 0.8 M de NaCl, a modo de comparación también fueron depositadas películas de NbN sobre vidrio; al observar las curvas se puede apreciar que los recubrimientos de NbN mostraron mejor comportamiento respecto del sustrato y de la capa de niobio, aunque Fenker et al [17] no calculan la densidad de corriente de corrosión se puede apreciar que las curvas de todos los recubrimientos están corridas hacia la izquierda de la gráfica del sustrato indicando una menor valor de la corriente de corrosión de éstos. Adicionalmente las curvas potenciodinámicas mostraron en su zona de pasivación que los recubrimientos de NbN compuestos por las fases β -Nb₂N y δ -NbN mostraron que dicho proceso ocurrió a potenciales de alrededor de 250 V, este fenómeno se debió a la formación de una capa de estable de Nb₂O₅ que protege el metal del ataque corrosivo. La fase delta del nitruro de niobio exhibió un potencial de corrosión más noble que los demás recubrimientos y por ende mejor protección contra la corrosión. La curva del NbN depositado sobre vidrio mostró una ligera diferencia en relación con las curvas depositadas sobre acero, indicando con esto que el sustrato no influye en la resistencia a la corrosión.

Figura 1-4: Pruebas potenciodinámicas para los distintos recubrimientos [17]



En su estudio Brashilia et al. [18] evalúan, mediante polarización potenciodinámica, la resistencia a la corrosión de las multicapas de TiN/NbN cuando son sometidas a la acción de dos tipos de electrolitos, uno alcalino (NaCl 0.5 M) y el otro ácido. La Figura 1-4Figura 1-5 (a) presenta la curva de polarización potenciodinámica de la multicapa mencionada sometida al ataque del electrolito de NaCl, también se incluyen las curvas correspondientes a capas individuales de NbN y de TiN, y la del sustrato sin recubrimiento que en este caso fue acero para herramienta. Se puede observar del gráfico que los recubrimientos anteriores presentan mejor comportamiento en relación con el sustrato, cuando calcularon la corriente de corrosión para los recubrimientos la multicapa registró el valor más bajo ($0.9 \mu\text{A/cm}^2$) seguida por la capa de TiN ($1.2 \mu\text{A/cm}^2$) mientras que para la capa de NbN fue de $1.6 \mu\text{A/cm}^2$, estos valores indican el efecto positivo que tiene depositar multicapas en lugar de capas individuales. El análisis del potencial de corrosión a su vez indica que los tres recubrimientos registraron voltajes más nobles respecto del sustrato, por su parte la multicapa exhibió el mejor comportamiento de los tres recubrimientos. Ahora bien, sabiendo que los resultados de la prueba de polarización potenciodinámica de la multicapa fueron los mejores, los investigadores decidieron estudiar cómo variaba i_{corr} y E_{corr} con el aumento del número de capas, el resultado se puede apreciar en la Figura 1-5(b), cuando el número de capas aumenta de 4 a 844, la corriente de corrosión decrece de $1.3 \mu\text{A/cm}^2$ a $0.6 \mu\text{A/cm}^2$, estos valores confirman el efecto positivo que tiene el aumentar la cantidad de capas.

Figura 1-5: (a) Curvas de polarización potenciodinámicas de la multicapa de TiN/NbN en el electrolito de NaCl, también se muestra las mediciones hechas para capas de TiN y NbN. (b) variación de la corriente de corrosión y del potencial de corrosión en función del número de capas depositadas en la multicapa de TiN/NbN [18]



Acerca de por qué las recubrimientos analizados muestran mejores resultados en las pruebas potenciodinámicas los autores proponen que esto se debe a la estructura de éstos era densa, compacta y no columnar; estas afirmaciones se sustentan en que las capas individuales de TiN y NbN mostraron un tamaño de grano mayor que el de las multicapas, lo cual a su vez se atribuye a los procesos de renucleación propios de la deposición de capas sucesivas. Otro aspecto que los investigadores resaltan sobre el comportamiento de las películas es la porosidad, mediante observaciones por microscopía electrónica de barrido dan cuenta de la presencia de microporos, cuyo tamaño era menor en la multicapa que en los otros recubrimientos. Sobre este particular es pertinente comentar que se pudo incluir el cálculo del índice de porosidad para cada una de las películas depositadas y confirmar si la porosidad presentaba un menor valor en la multicapa. Otro comentario acerca del estudio va en el sentido de que aunque las pruebas potenciodinámicas son útiles para medir la resistencia a la corrosión, se pudo haber complementado con test de espectroscopía de impedancia.

Tomlinson et al. [19] depositaron a dos distintas temperaturas multicapas de CrN/NbN, empleando como sustrato emplearon acero AISI 304L, los espesores de éstas variaron entre 3 y 5.5 μm y obtuvieron superredes cuyos períodos fueron 4.2, 3.4, 2.2 y 2.9 nm. La figura 1-6 presenta las pruebas de polarización potenciodinámica realizadas en las citadas multicapas, una capa de CrN comercial y el sustrato; se observa que las multicapas obtenidas a una temperatura de 200°C alcanzaron el mejor desempeño seguidas por la capa de CrN, mientras que las multicapas depositadas a una temperatura de 400°C tuvieron un desempeño en las pruebas inferior al sustrato.

Figura 1-6: Curvas de polarización potenciodinámica para las multicapas de CrN/NbN depositadas a temperaturas de 200°C y 400°C, adicionalmente se incluyen las curvas de una capa de CrN obtenida comercialmente y la del sustrato.[21]

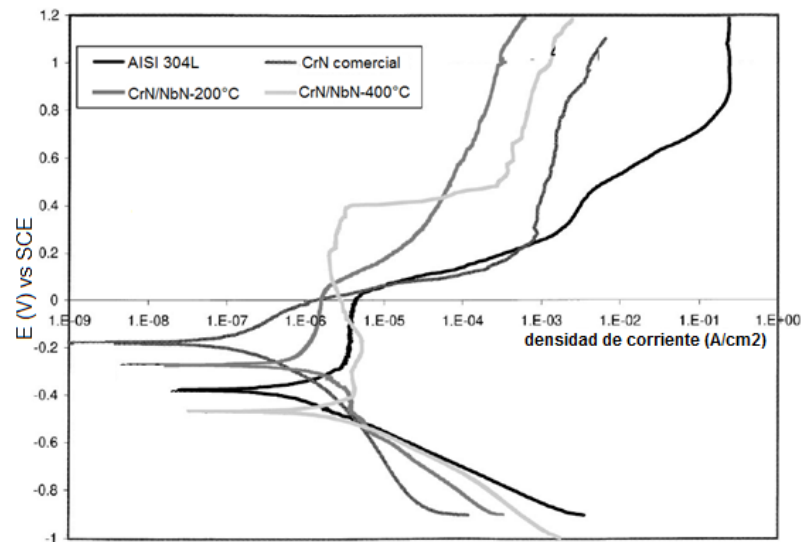


Tabla 1-2: Parámetros obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica [21]

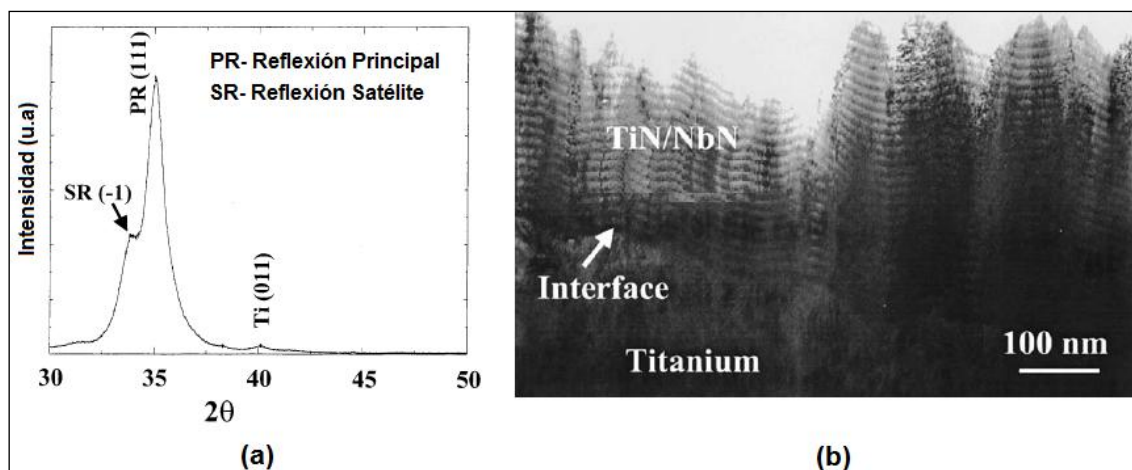
Muestra	Potencial corrosión (mV)	Densidad de corriente pasiva ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Capacitancia superficial ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Área superficial (relativa al acero 304L)
AISI 304L	-380	3.5	22	1
CrN comercial	-150	-	48	2.2
CrN/NbN-200°C	-250	1.5	91	4.1
CrN/NbN-400°C	-450	2	112	5.1

La tabla 1-2 muestra datos obtenidos de los ensayos de polarización potenciodinámica, como se advierte las multicapas de CrN/Nb mostraron la mejor combinación de resultados entre el potencial de corrosión y la densidad de corriente pasiva, lo cual muestra que estos recubrimientos ofrecieron mejor protección a la acción del electrolito. La mencionada tabla también muestra en su penúltima columna el cálculo de la capacitancia superficial que fue obtenida mediante el ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica el cual fue acondicionado en un medio inerte con un potencial catódico fijo para que las muestras no se deterioraran, esto permitió que la tasa de hidrógeno liberado fuera baja y así esta reacción generó una capa capacitiva que es proporcional al área total de la muestra expuesta al electrolito. Con estos datos se puede calcular el área relativa respecto al sustrato, los cálculos mostrados en la última columna de la citada tabla permiten concluir que el área de los recubrimientos es entre 2 y 5 veces la del sustrato; una interpretación de este hecho es que los recubrimientos lograron una estructura con porosidad, en el caso de las multicapas fue mucho mayor y fina, logrando una red difusa y tortuosa para que el electrolito alcance la superficie del sustrato.

En una segunda investigación Barshilia et al. [20] reportaron la formación de superredes de TiN/NbN con un período 8 nm, estos recubrimientos fueron depositados sobre sustratos de silicio y acero para herramientas mediante el proceso sputtering DC reactivo. El espesor total de los recubrimientos fue de 1,5 μm y se logró depositar 400 capas individuales. La Figura 1-7(a) presenta el difractograma de rayos X de los citados recubrimientos, se observa que la reflexión principal (PR) en el plano (111)

viene acompañada por una reflexión satélite (SR), la cual indica que se trata de una superred, dado que dicha reflexión se sitúa en un ángulo menor respecto de la reflexión principal se le denomina negativa. La Figura 1-7 (b) es la imagen tomada mediante microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de las películas, en primer término la estructura está compuesta por bandas claras (TiN) y oscuras (NbN), esta diferencia obedece a que el nitruro de niobio posee mayor masa atómica. En segundo lugar se puede apreciar una ondulación de las capas individuales que también es típica de los recubrimientos depositados como superredes. También aparece en la imagen una interface de Ti cuyo espesor fue de $0.4\ \mu\text{m}$ que ayudó a mejorar la adherencia de los recubrimientos.

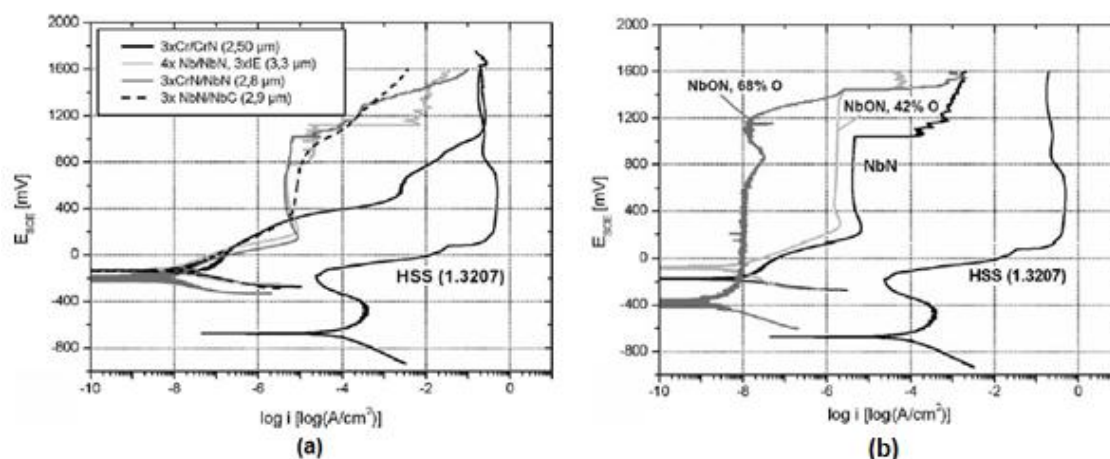
Figura 1-7. (a) Espectro XRD de las superredes de TiN/NbN. (b) Imagen obtenida a través de microscopía electrónica de transmisión en el modo campo claro de la sección transversal de las superredes TiN/NbN. [20]



La investigación conducida por Fenker et al. [21] tuvo como propósito principal comparar la resistencia a la corrosión de cinco tipos de recubrimientos (nitruros de una sola capa, multicapas de cromo y de niobio, adición de un hidrocarburo para formar oxinitruros y carbonitruros de niobio, y nitruro de titanio con adiciones de magnesio), para tal propósito las pruebas hechas fueron dos: polarización potenciodinámica y spray salino. Los investigadores elaboraron una serie de gráficas para presentar los resultados de las pruebas de polarización potenciodinámica, la figura 1-8(a) muestra dos de ellas, en la identificada con la letra (a) se puede observar el comportamiento frente al electrolito de 0.8 M de NaCl de las multicapas de Cr/CrN, Nb/NbN, CrN/NbN y NbN/NbC; el número que acompaña a la identificación de los recubrimientos corresponde a la cantidad de bicapas depositadas. Al observar dichas curvas se concluye que los recubrimientos mencionados mejoraron la resistencia a la corrosión en relación con el sustrato de acero rápido; de otro lado las gráficas de las multicapas resultaron parecidas, aunque las multicapas de cromo, y las nitruro y carbonitruro de niobio mostraron un potencial de corrosión un poco más noble; desafortunadamente los investigadores no incluyeron los cálculos de densidad de corriente de corrosión ni del potencial de corrosión de los citados recubrimientos, por lo tanto no es posible evaluar mediante dichos parámetros la resistencia a la corrosión de las multicapas. En la gráfica 1-8(b) se presentan los resultados de la prueba de polarización potenciodinámica para los oxinitruros de niobio, al observar las curvas se puede concluir que el mejor desempeño en cuanto a potencial de corrosión se logró con una adición del 42% de oxígeno, adicionalmente los investigadores muestran que la densidad de corriente de corrosión de dicho recubrimiento fue dos órdenes de magnitud menor que la registrada por el NbN que fue de $4 \times 10^{-6}\ \text{A/cm}^2$.

La adición de oxígeno al nitruro de niobio trae consecuencias positivas y negativas. Por un lado aumenta la resistencia a la corrosión como ya fue mencionado debido a que los recubrimientos resultantes son más densos y con poca estructura columnar, reduciendo el número de defectos, adicionalmente los oxinitruros poseen poca conductividad eléctrica lo cual dificulta el paso de los electrones generados en la reacción de disolución del hierro para convertirse en ion positivo. De otra parte los oxinitruros de niobio muestran una dureza baja entre 6 a 8 GPa comparada con los nitruros de niobio que es alrededor de 30 GPa.

Figura 1-8: Curvas de polarización potenciodinámica para distintos tipos de recubrimientos estudiados por Fenker et al. [23]



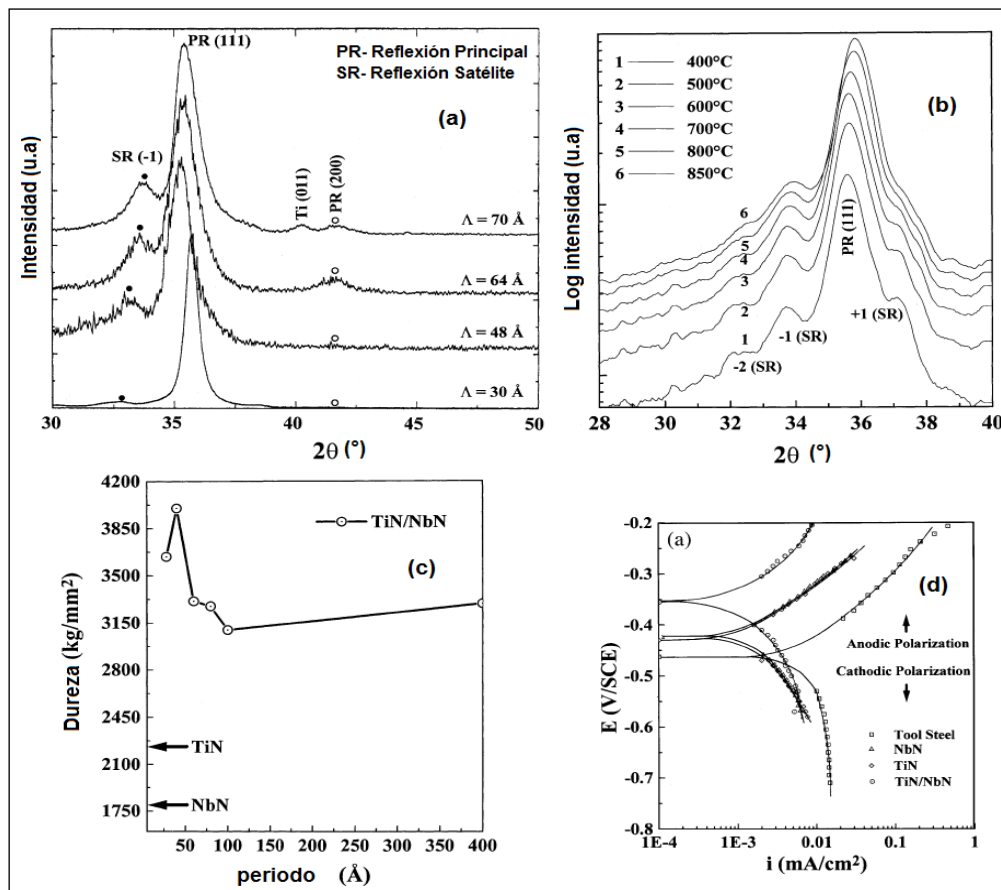
En relación con las pruebas de spray salino en la investigación se menciona que los únicos recubrimientos que no presentaron corrosión por picadura luego de 24 horas de exposición fueron el TiN con adición superior al 17% de magnesio, este resultado se debió a que este elemento logró reducir el potencial electroquímico, por ende la diferencia de potencial entre el sustrato y el recubrimiento disminuyó, esto tiene como consecuencia reducir la proclividad a la corrosión galvánica.

Barshilia et al. [22] en otro estudio evaluaron la estructura, dureza y resistencia a la corrosión de superredes de TiN/NbN, estas películas se produjeron usando la técnica DC sputtering reactivo, los sustratos empleados fueron silicio y acero para herramientas, el espesor de las mismas fue 2 μm y para los estudios de corrosión se hicieron pruebas potenciodinámicas con una solución de NaCl al 0.5 M como electrolito. La Figura 1-9 (a) presenta cómo varía el espectro de difracción de rayos X cuando el período de las superredes crece, se aprecian dos reflexiones principales en los planos (111) y (200) para el NbN y el TiN, además aparece un reflexión satélite de primer orden negativa que demuestra que los recubrimientos son superredes; una característica interesante del espectro XRD de las superredes de TiN/Nb consiste en que cuando el período aumenta, la reflexión satélite hace lo propio, de hecho cuando el período es 30 nm no se presenta dicha reflexión, mientras que arriba de dicho valor aparece la reflexión satélite, lo cual demuestra que 30 nm es valor crítico para la aparición de las superredes de TiN/Nb.

La Figura 1-9 (b) muestra la variación que experimenta el espectro de difracción de rayos X cuando un superred con período 50 \AA es sometida a distintas temperaturas de recocido. Se puede apreciar que además de la reflexión principal en el plano (111) aparecen reflexiones satélites negativas de dos órdenes y una reflexión positiva de primer orden. Igualmente se aprecia que con el aumento de la temperatura de recocido los picos de las reflexiones satélites no varían en su intensidad, lo cual permite afirmar que los recubrimientos conservan su carácter de superred a

temperaturas elevadas. Igualmente los picos de intensidad correspondientes a las reflexiones satélite no experimentan corrimiento, mostrando así que el período de las superredes no sufre variación. La Figura 1-9 (c) muestra la variación de la dureza en función del período de las superredes, se observa que el período tiene influencia en la dureza, a medida que éste decrece dicha propiedad mecánica aumenta, lo cual es típico en las superredes, sin embargo existe un límite al crecimiento de la dureza, cuando el período es superior a 48 Å, la dureza decrece, esto se debe a la interdifusión de las capas de TiN y NbN. Por su parte la Figura 1-9 (d) presenta las curvas de polarización potenciodinámica para las superredes de TiN/NbN, una película de TiN, otra de NbN y el acero para herramientas. Como se ve en la figura, las curvas para todos los recubrimientos están encima y corridas hacia la izquierda respecto de la curva correspondiente al acero para herramientas, esto demuestra la mejor protección de dichas películas contra el ataque del electrolito debida posiblemente a la baja porosidad y estructura densa de los recubrimientos logradas por el incremento en el bombardeo de iones durante el depósito de las películas. Los resultados de potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión mostraron que las superredes lograron los mejores valores entre los tres recubrimientos.

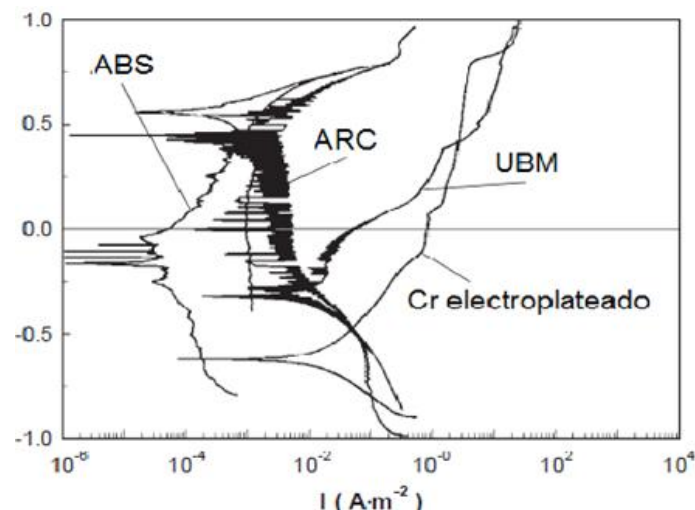
Figura 1-9. (a) Espectro XRD de las superredes TiN/NbN para distintos períodos. (b) Espectro XRD para distintas temperaturas de recocido. (c) Variación de la dureza con el período. (d) Curvas de polarización para las superredes TiN/Nb, TiN, NbN y el acero para herramientas [22Figura 1-9].



Hovsepien et al.[23] llevaron a cabo una investigación para comparar la resistencia a la corrosión y propiedades tribológicas de superredes de CrN/NbN depositadas mediante tres procesos PVD (sputtering magnetrón desbalanceado, evaporación por arco catódico y arc-bond sputtering). Esta última técnica para depositar recubrimientos,

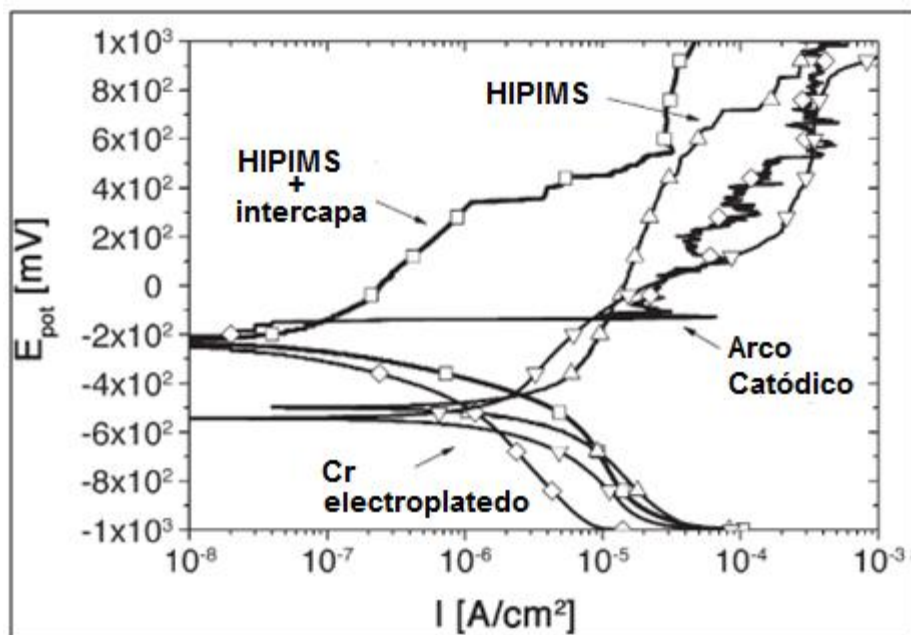
también conocida como ABS, a diferencia de las otras dos, emplea la implantación de iones junto con el magnetrón sputtering para hacer los recubrimientos, en la citada investigación los iones implantados fueron Cr^+ . La figura 1-8 muestra las curvas de polarización potenciodinámica de las multicapas de CrN/NbN depositadas mediante el proceso ABS, sputtering magnetrón desbalanceado (UBM), evaporación por arco catódico (ARC), adicionalmente se incluyó a modo de comparación la curva de un recubrimiento de cromo electroplateado. Se puede apreciar como los mencionados procesos PVD mejoran la resistencia a la corrosión del sustrato de acero AISI 316, si son comparados con un recubrimiento electroplateado. De igual manera se observa que de las tres técnicas PVD la que mostró mejores resultados fue la ABS porque la estructura de las multicapas depositadas mediante proceso fue la más densa, adicionalmente el bombardeo con iones metálicos causó la formación de una región interface con una composición de cromo hasta del 30% atm. que actúa como barrera de protección. El recubrimiento depositado mediante UBM mostró el más bajo desempeño en las pruebas de polarización porque a pesar de presentar la misma interface de CrN , ésta presentó en su estructura defectos en forma de columna, esto hizo que la densidad de corriente de corrosión del recubrimiento estuviera en el rango de 10^{-2} a 10^{-1} A/cm^2 mientras que las multicapas de CrN/NbN depositadas mediante ABS tuvieron el mencionado parámetro entre 10^{-4} a 10^{-3} A/cm^2 .

Figura 1-10: Curvas de polarización potenciodinámicas para superredes de CrN/NbN depositadas por varias técnicas PVD, también se ha incluido un recubrimiento de cromo electroplateado. [24]



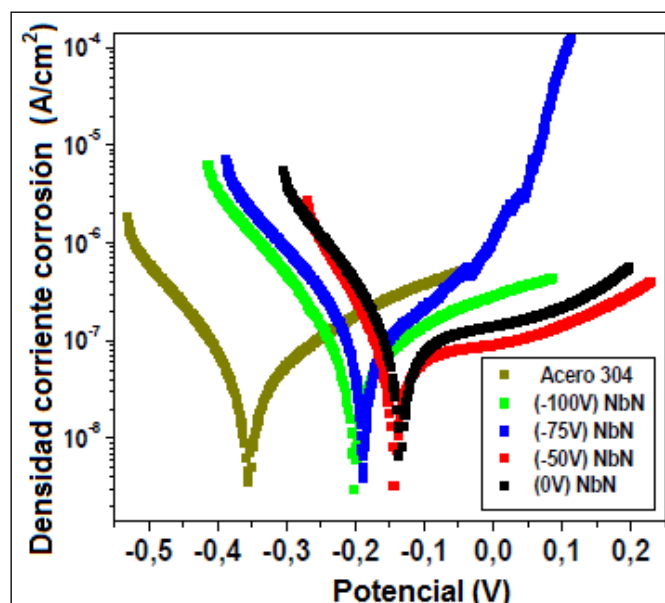
Reinhard et al. [24] estudiaron la resistencia a la corrosión de superredes de CrN/NbN depositadas mediante la técnica de sputtering magnetrón desbalanceado en tres variantes: impulso de alta potencia (HIPIMS), aplicando una intercapa de Nb con HIPIMS y arco catódico (CA); para efectos de comparación también se depositó un recubrimiento de cromo electroplateado. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante pruebas de polarización potenciodinámica durante las cuales se usó como electrolito NaCl al 3%. Los sustratos empleados fueron los aceros AISI 304L y M2. La Figura 1-11 muestra las curvas potenciodinámicas con el sustrato de acero inoxidable, en la cual se observa que las superredes de CrN/NbN tuvieron mejor desempeño en relación con el recubrimiento de cromo electroplateado. Por su parte la superred depositada mediante CA mostró corrosión por picadura tan pronto el potencial de corrosión fue superado y en la curva no se evidenció pasivación del recubrimiento. La superred de CrN/NbN obtenida a través de HIPIMS con la intercapa de Nb mostró un potencial de corrosión (-220 mV) y una densidad de corriente de corrosión (10^{-6} A/cm^2) mejores respecto de la superred depositada con la misma técnica pero sin la intercapa.

Figura 1-11. Curvas de polarización potenciodinámicas de superredes de CrN/NbN y un recubrimiento de Cr depositados sobre acero AISI 304 [24].



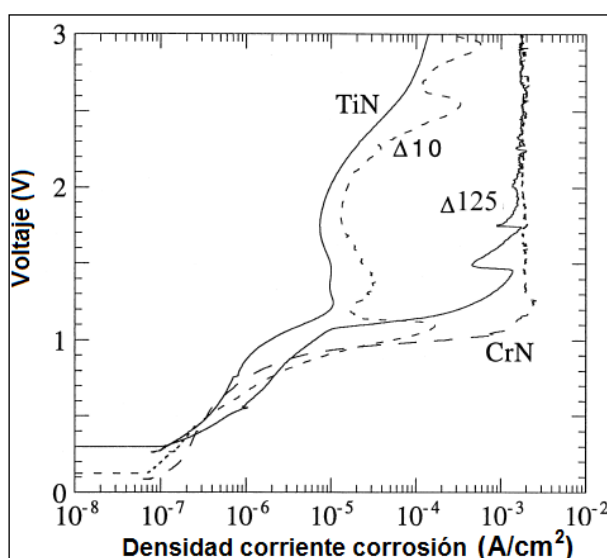
El efecto del voltaje de polarización sobre la resistencia a la corrosión de películas de nitruro de niobio fue estudiado por Nieto et al. [25] para tal efecto depositaron NbN sobre sustratos de silicio y acero AISI 304 mediante la técnica magnetron sputtering. La resistencia a la corrosión se midió en una celda electroquímica en una solución de NaCl al 3.5%. Los resultados mostraron que la velocidad de corrosión tuvo una disminución del 66% en el acero recubierto con NbN a un voltaje de polarización de 0 V en comparación al acero sin recubrir, sin embargo al aumentar el voltaje de polarización a -100V, la velocidad de corrosión es 3 veces mayor; dichos fenómenos obedecieron a que el recubrimiento se pasivó generando mayor protección respecto al acero (ver figura 1-12).

Figura 1-12. Curvas de polarización para el acero AISI 304 sin recubrimiento y con NbN a distintos voltajes bias [25]



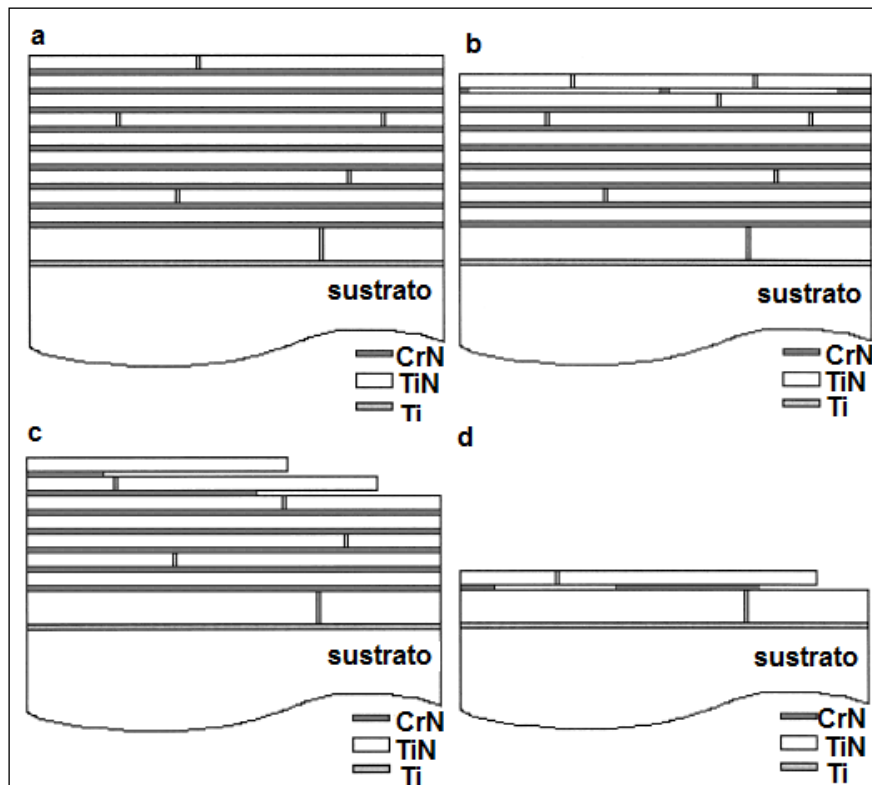
Para finalizar este capítulo se presentan tres investigaciones sobre multicapas que proponen igual cantidad de mecanismos de corrosión para ese tipo de recubrimientos. El primer estudio fue hecho por Nordin et al. [26] quienes primero depositaron multicapas de TiN/CrN con dos períodos (10 nm y 125 nm) en sustratos de silicio. En segundo término, realizaron pruebas de polarización potenciodinámicas en una solución de H_2SO_4 cuya concentración era 0.1 M. La Figura 1-13. Curvas de polarización anódicas para las multicapas de TiN/CrN, una película de TiN y otra de CrN [26]. Figura 1-13 muestra las curvas de polarización anódicas para las multicapas y dos películas, una de TiN y otra de CrN. Tanto esta última como las multicapas de períodos 10 nm y 125 nm mostraron comportamiento de pasivación por encima de 0.9 V. Adicionalmente la multicapa de menor período mostró un pico anódico a 1.1 V y su densidad de corriente fue dos órdenes de magnitud menor respecto a la multicapa de período 125 nm y la película de CrN.

Figura 1-13. Curvas de polarización anódicas para las multicapas de TiN/CrN, una película de TiN y otra de CrN [26].



El mecanismo de corrosión propuesto por Nordin [26] para las multicapas de TiN/CrN se ha esquematizado en la Figura 1-14. En la parte (a) de dicha figura se muestra la multicapa tal y como fue depositada antes de ser expuesta al electrolito, se pueden apreciar que tanto las capas de TiN y CrN poseen poros que las atraviesan, estos defectos se generaron durante el proceso de deposición. La Figura 1-14 (b) se esquematiza cuando las multicapas son expuestas a la acción del electrolito, nuevos poros se forman en la capa TiN, mientras que la capa de CrN es atacada por la solución y se disuelve. En la Figura 1-14(c) se muestra la continuación del proceso corrosivo de las multicapas, las capas de CrN se han disuelto por acción del electrolito, mientras que en las capas de TiN se ha formado una película estable de óxidos y oxinitruros de Ti. En esta fase toma relevancia la cantidad de capas de CrN. Como la cantidad de capas de CrN es mucho mayor en la multicapa de período menor que en la de período mayor (aprox. 10 veces) luego al electrolito le tomará mayor tiempo disolver las capas de CrN y por ende las multicapas de período menor serán más resistentes a la corrosión. Adicionalmente una mayor cantidad de capas de TiN incrementa la resistencia a la corrosión dado que estas capas al formar una capa de óxidos y oxinitruros retarda la acción del electrolito. La Figura 1-14 (d) presenta la última fase del proceso, la disolución de las capas de CrN continúa hasta que solo la capa de TiN del fondo permanece, finalmente algo de las capas de TiN se desprende y se deposita sobre el recubrimiento.

Figura 1-14: Esquematización del mecanismo de corrosión propuesto para multicapas de TiN/CrN [26]



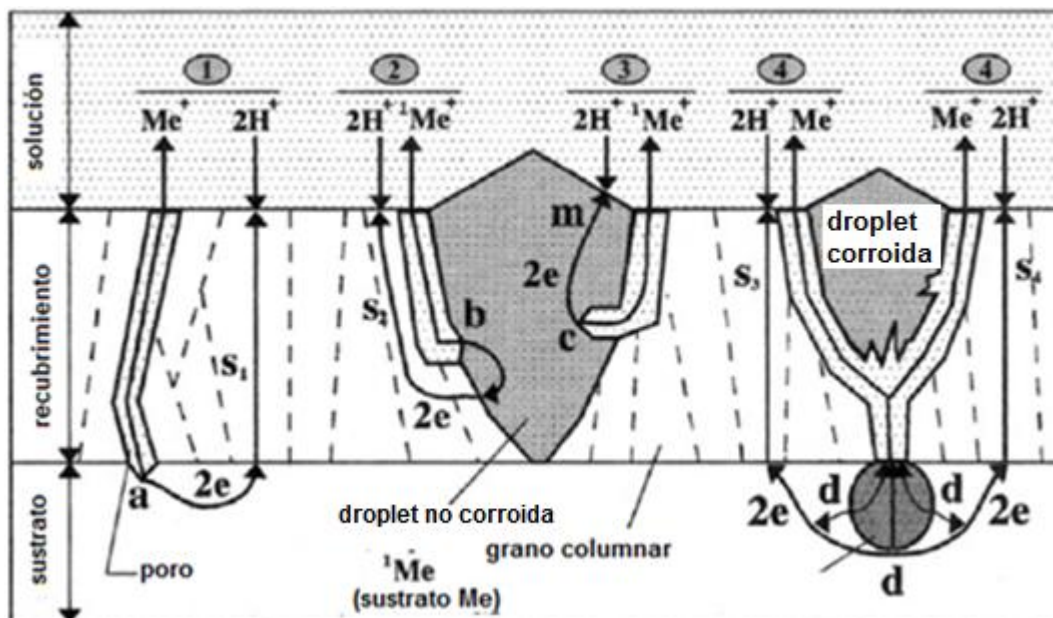
La Figura 1-15 esquematiza el mecanismo de corrosión propuesto por Wang et al [27] para las multicapas de CrN/NbN depositadas por el método Arc-Bond Sputtering (ABS). Esta técnica emplea un arco catódico que genera el plasma necesario para erosionar el blanco, adicionalmente la interacción arco-blanco da lugar a la formación de gotas de metal derretido que impactan el sustrato dando lugar a las “droplets”. El mecanismo de corrosión consiste de cuatro fenómenos, en Figura 1-15 el fenómeno marcado con el número 1 se da cuando el electrolito penetra tanto por los poros como por las interfaces de los granos columnares del recubrimiento (S_n en la Figura 1-15), en este caso ocurren dos tipos de reacciones en la interface sustrato-recubrimiento (región “a” en la Figura 1-15: Esquema del mecanismo de corrosión propuesto para multicapas de CrN/NbN [27]. Figura 1-15) y están modeladas por las siguientes ecuaciones:

Reacción anódica: $Me \rightarrow Me^+ + e^-$ (1-1)

Reacción catódica: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (1-2)

El fenómeno marcado con el número 2 en la misma figura ocurre en la interface droplet-recubrimiento (región “b” Figura 1-15), dado que en dichos defectos la composición química varía se comportan como zonas anódicas corroyendo el recubrimiento que las circunda y creando una vía para la entrada del electrolito. Una vez la solución entra en contacto con el droplet, ésta se va corroyendo creando un camino de difusión para electrolito hacia el interior de la misma (zona “c” Figura 1-15) como esta zona es anódica respecto de la parte exterior de la droplet (región “m” Figura 1-15) la disolución por corrosión de la droplet se ve acelerada. Esto último crea las condiciones para la generación de nuevos caminos de difusión del electrolito hacia el sustrato generando así corrosión por picadura del mismo (fenómeno 4 en la Figura 1-15) que ocurre en la zona marcada como “d” en la mencionada figura.

Figura 1-15: Esquema del mecanismo de corrosión propuesto para multicapas de CrN/NbN [27].



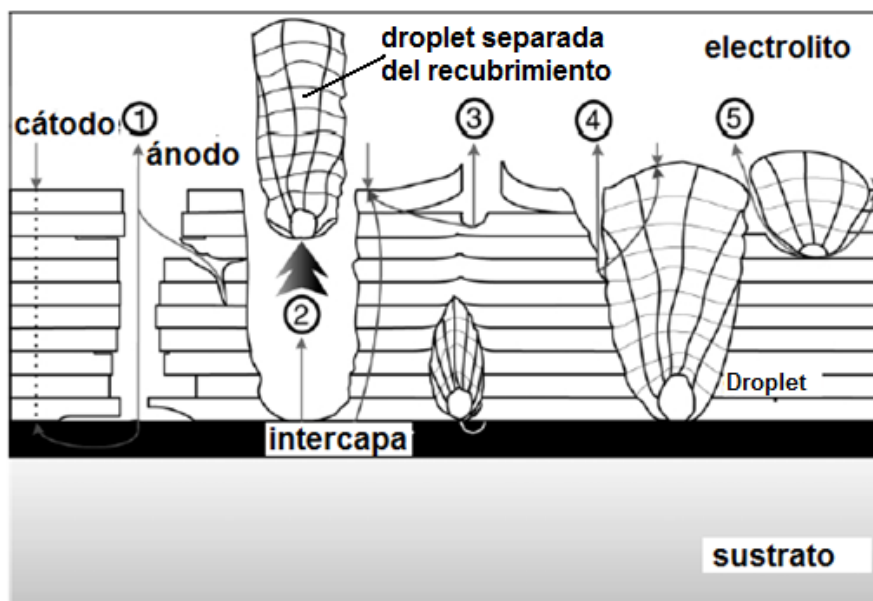
Ahn et al. [28] depositaron multicapas de WC-Ti_{1-x}Al_xN sobre sustratos de acero AISI D2 mediante la técnica arco catódico, adicionalmente a estos recubrimientos se les depositó una intercapa de Ti/TiN. Estos recubrimientos fueron sometidos a pruebas de polarización potenciodinámica, los resultados de estas pruebas indicaron la densidad de corriente de corrosión de las multicapas estuvo en el orden de 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ mientras que el acero sin recubrimiento registró un valor de 14 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para explicar estos y otros resultados propusieron un mecanismo de corrosión compuesto por cinco tipos de reacciones, las cuales se han esquematizado y están numeradas en la Figura 1-16. La primera de ellas ocurre cuando el electrolito penetra por poros de la multicapa dirigiéndose hacia el sustrato para causar corrosión galvánica del mismo. Sin embargo, este ataque por parte de la solución se ve inhibido por la intercapa que le bloquea el paso y también por la gran cantidad de interfaces reducen drásticamente la propagación de la solución corrosiva. Una segunda reacción ocurre cuando una droplet se separa de la superficie del recubrimiento creando así un poro, esto a su vez genera un camino de difusión más directo para que el electrolito ataque el sustrato y se genere corrosión localizada.

Una baja adhesión entre las capas del recubrimiento da lugar al desprendimiento de las mismas, luego el electrolito puede penetrar con mayor facilidad los poros que son llenados con solución corrosiva, de esta manera se crean pequeñas celdas electroquímicas cuya acidez se incrementa por la limitada cantidad de agua y iones Cl, lo cual a su vez genera las condiciones para que el recubrimiento que rodea estas celdas se vea sometido a la acción de la corrosiva galvánica. Esta reacción viene siendo la número 3 en la Figura 1-16. Una cuarta reacción consiste en la corrosión galvánica ocasionada por la diferencia de composición química y de energía de enlace que se presenta entre la droplet y el recubrimiento que la circunda. La quinta y última reacción consiste en la corrosión por agrietamiento en una droplet, este fenómeno se origina por la diferencia de densidad existente entre las partes superior e inferior de la droplet que cuando solidifica genera una grieta donde el electrolito penetra generando el ataque corrosivo.

Todas estas reacciones tienen lugar por la reducción del agua en las zonas catódicas del recubrimiento y la oxidación metálica en las zonas anódicas del mismo; ambas regiones se muestran en la Figura 1-16, las flechas que apuntan hacia arriba indican

las reacciones anódicas mientras que las reacción catódicas se muestra con flechas dirigidas hacia abajo.

Figura 1-16: Mecanismo de corrosión para las multicapas de WC–Ti_{1-x}Al_xN propuesto por Ahn et al [28]



2. Marco teórico

2.1 Películas delgadas

Una película delgada es un material fabricado por la condensación, uno a uno, de átomos, moléculas o iones; su espesor está en el rango de las micras [29]. Posee particularidades que la hacen ideal para múltiples aplicaciones que van desde la electrónica, óptica, mecanizado e incluso como decoración. El origen de dichos rasgos radica en el tipo de enlace de las películas, su microestructura y morfología [30].

El proceso para fabricar películas delgadas implica las siguientes etapas: (a) producción de las especies atómicas, moleculares o iónicas, (b) transporte de las especies a través de un medio idóneo y (c) condensación en el sustrato bien sea por reacción química o electroquímica para formar un depósito sólido [11].

De esta forma se consigue crear un material compuesto, en el cual la base o sustrato aporta ciertas características básicas (simple soporte mecánico o propiedades específicas como resistencia mecánica, polarización magnética, etc.) mientras que la capa delgada aporta propiedades distintas y en la mayoría de los casos, superiores a la del sustrato [11].

Como ya se dijo las películas delgadas tienen una infinidad de aplicaciones, una de las más importantes tiene que ver con la fabricación de circuitos integrados, estos dispositivos son formados mediante el apilamiento de capas muy finas (incluso atómicas) de materiales semiconductores. A partir del conocimiento obtenido en la industria de la microelectrónica ha sido posible ampliar el espectro de usos de dichos recubrimientos, hoy en día existe gran variedad de sectores tecnológicos donde las capas delgadas se emplean con éxito, he aquí un listado breve de usos.

- En la industria automotriz se aplican recubrimientos para fines decorativos y películas duras en piezas del motor.
- En la industria de la construcción de viviendas se emplean grifos, accesorios sanitarios y tuberías recubiertos no solo con fines decorativos sino también para protegerlos de la corrosión.
- En la industria alimenticia se protegen tanto empaques y recipientes como sus contenidos mediante recubrimiento.
- En la industria del entretenimiento se fabrican distintos dispositivos cuyos de almacenamiento de datos emplean recubrimientos magnéticos.
- En la fabricación de herramientas de corte se aplican capas delgadas ultraduras que prologan la vida del útil, aumentan la velocidad de corte y/o maquinar sin fluido de corte.

2.1.1 Crecimiento de las películas delgadas

Para depositar películas delgadas se debe surtir las siguientes etapas:

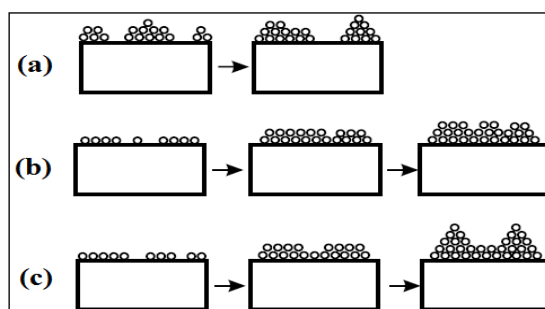
- Generar la partícula (átomo, molécula, ion) adecuada para depositar.
- Transporte de ésta hacia el sustrato.
- Condensación en la superficie sea directamente o mediante alguna reacción química o electroquímica.

Cuando se deposita una película delgada se dan procesos de crecimiento y nucleación. En un comienzo los átomos evaporados llegan a la superficie del sustrato para luego ser absorbidos, como no se encuentran en equilibrio térmico con sus alrededores, salen hacia la superficie, durante este movimiento interactúan entre ellos para formar una especie de racimos o núcleos; si se dan ciertas condiciones estos núcleos absorben más átomos creciendo en tamaño, de lo contrario son desorbidos. Los racimos continúan creciendo hasta un tamaño crítico, en esta etapa son termodinámicamente estables siendo capaces de crecer paralela u ortogonalmente a la superficie, aunque preferentemente lo hacen en la primera de las direcciones, en este caso se forman una especie de islas. Estas estructuras continúan creciendo hasta una etapa denominada de coalescencia durante la cual islas grandes crecen juntas dejando espacios libres y poros, una vez se llenan estos vacíos se completa una película delgada continua.

Existen tres modelos para explicar el proceso de nucleación según se den ciertos parámetros termodinámicos (energía de adsorción y energía de enlace). La figura 2-1 esquematiza estas tres explicaciones.

- Modelo Volmer-Weber: el crecimiento de la capa delgada se da por en la forma de pequeños núcleos tridimensionales, éstos una vez alcanzan un tamaño adecuado se juntan para formar la película.
- Modelo de Frank-Van der Merwe: explica que el crecimiento se da en islas de una sola capa que continúan creciendo hasta que se encuentran para formar una sola monocapa continua sobre la superficie; este proceso se repite de tal manera que se forma una película de varias capas.
- Modelo de Stransky- Krastanov: el cual se considera una combinación de los anteriores modelos. Establece que en primer término se forma una o varias monocapas para luego generarse islas pequeñas que continúan creciendo hasta formar la película. [8, 31]

Figura 2-1: Representación esquematizada de los modelos de nucleación y crecimiento de películas delgadas. (a) Volmer-Weber, (b) Frank-Van der Merwe, (c) Stransky- Krastanov [31].



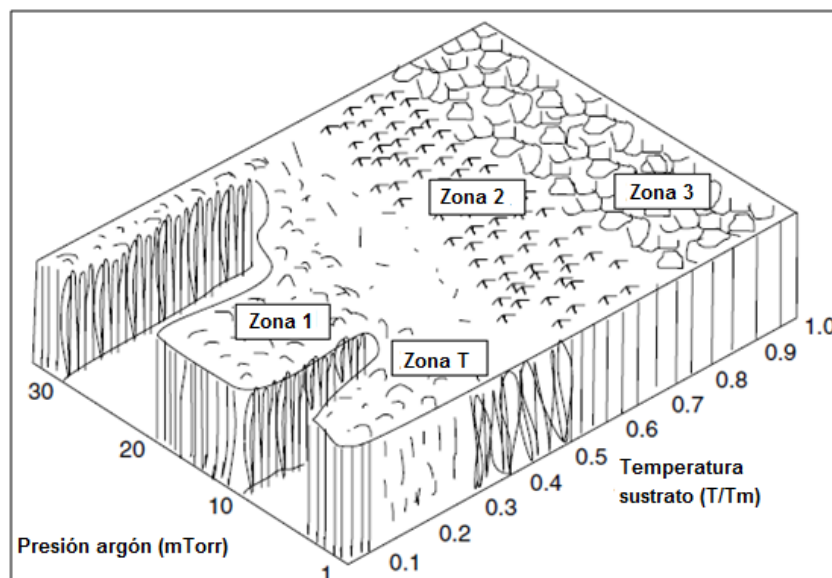
Una vez se han formado las primeras capas de la película delgada, el siguiente estadio es la formación de su microestructura, para explicar este proceso Movcham y Demchysim desarrollaron en 1969 el denominado modelo MD que explica el desarrollo de la microestructura de las películas delgadas se puede enmarcar en tres zonas que dependen de la relación entre la temperatura de fusión del material evaporado (T_m) y la temperatura del sustrato (T); posteriormente Thorton en 1975 extendió el modelo al adicionar una zona intermedia denominada de transición [8,10]; la tabla 2-1 presenta las características estructurales y las propiedades de las capas delgadas según la zona que se presente.

La figura 2-2 muestra una representación del modelo de zonas en el cual su disposición está en función de la relación T_s/T_m y de la presión de argón para el proceso de sputtering.

Tabla 2-1: Descripción de las distintas zonas para las películas depositadas mediante sputtering [32]

Zona	T_s/T_m	Características estructurales	Propiedades de la capa delgada
1	$0 < T/T_m < 0.1$	Fronteras de grano con vacíos, granos fibrosos. Esta zona es generada por la rugosidad del sustrato y la deposición oblicua	Dureza
Transición	$0.1 < T/T_m < 0.3$	Granos fibrosos Fronteras de grano densas	Alta densidad de dislocaciones Dureza, elevada resistencia, baja ductilidad
2	$0.3 < T/T_m < 0.5$	Granos columnares Fronteras de grano densas	Dureza Baja ductilidad
3	$0.5 < T/T_m < 1$	Granos largos equiaxiales Superficie brillante	Baja densidad de dislocaciones Granos suaves recristalizados

Figura 2-2: Esquematización del modelo para una película depositada mediante sputtering. [10]



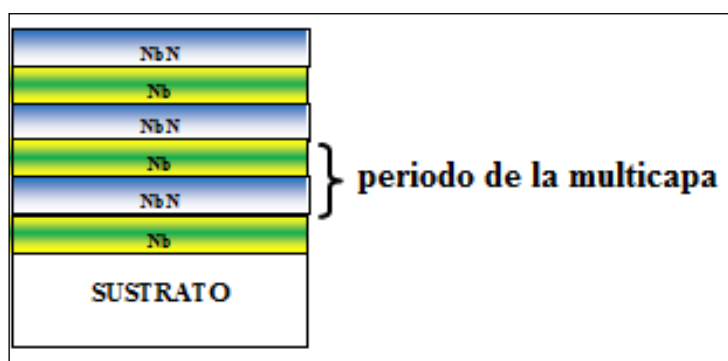
Los primeros recubrimientos sintéticos duros fueron los materiales binarios TiN y TiC, pruebas de campo en piezas de diversos materiales recubiertas con estos compuestos, mostraron un incremento en tiempo de vida o en velocidad de trabajo, en relación a piezas no recubiertas. A partir de los recubrimientos duros “simples”, TiN y TiC, se han desarrollado varias estrategias para obtener recubrimientos con mejores propiedades.

Los primeros desarrollos se enfocaron a la obtención de recubrimientos multicomponentes y en otros casos se agregaron componentes metálicos o metaloides. Más adelante los desarrollos se basaron en recubrimientos múltiples o multicapas, actualmente se llevan a cabo en recubrimientos nanoestructurados.

Las multicapas son recubrimientos que consisten en dos o más materiales diferentes que tienen capas con espesor individual para cada componente; el espesor para el cual se repite la composición de la multicapa es denominado período. Este tipo de estructura y en especial las del tipo metal/nitruro metálico han sido aplicadas durante varios años a campos como el óptico, el magnético y el electrónico. En los últimos años se han desarrollado las multicapas constituidas por capas de espesor nanométrico o, simplemente, multicapas nanométricas. Estas nuevas estructuras han centrado un importante esfuerzo investigativo debido a lo prometedor de sus resultados, como grandes mejoras en las propiedades mecánicas, además de poseer también una apreciable estabilidad a altas temperaturas lo cual las hace muy apropiadas en aplicaciones donde estas condiciones son usuales. En general, se conoce que en las nanomulticapas las interfaces impiden el desplazamiento de las dislocaciones que son las generadoras de la deformación plástica de los materiales y que contribuyen a la difusión. Asimismo, bloquean la propagación de microgrietas que son las responsables de la fractura de los cerámicos y se disminuye el número de defectos e imperfecciones debido a que se forma el proceso de renucleación.

Los parámetros más importantes de una multicapa son su período o espesor de bicapa que corresponde a la suma de los grosores de las dos monocapas y el espesor de la multicapa, es decir el espesor total de la bicapas que la componen. En la figura 2-3 el período de la multicapa es el espesor de la capa de nitruro de niobio sumado al espesor de la monocapa de niobio; tiene tres bicapas y el espesor de la multicapa resultaría de multiplicar por tres el espesor de la bicapa.

Figura 2-3: Parámetros de un recubrimiento en forma de multicapas.

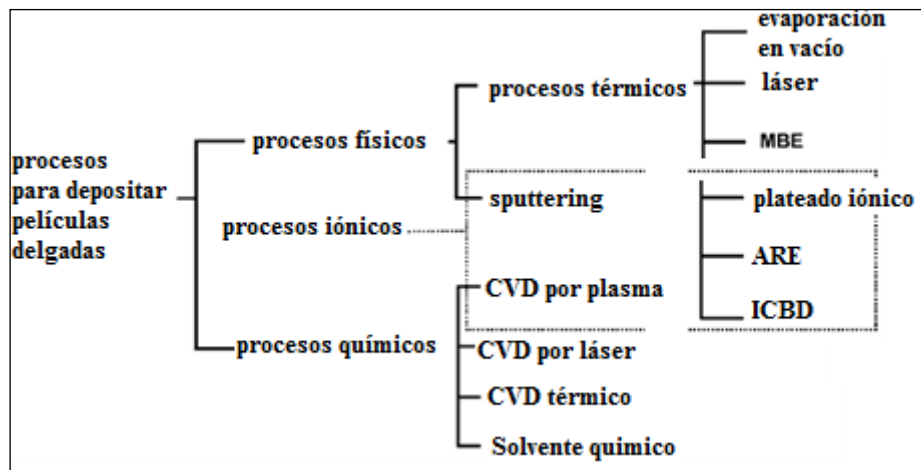


Los métodos para fabricar las películas delgadas pueden clasificarse en dos categorías: físicos y químicos [7], aunque también existen algunos que son una mezcla de éstos también llamados misceláneos; la figura 2-4 presenta un cuadro sinóptico con los distintos procesos.

En los procesos físicos, también conocidos como "PVD" (Physical Vapour Deposition), se convierte en vapor el material a depositar sobre el sustrato, para lograr esto se recurre a distintos métodos: calentamiento o evaporación y bombardeo con partículas energéticas [8].

En los procesos químicos (también denominados “CVD” Chemical Vapour Deposition) se emplea un gas que luego de cierta reacción produce un nuevo material que se hace condensar sobre el sustrato para formar la película delgada [8].

Figura 2-4: Clasificación de los procesos desarrollados para depositar películas delgadas [7]



Los procesos térmicos se valen del vacío para depositar el material en fase de vapor sobre el sustrato. Para evaporar un material se puede emplear el calentamiento directo mediante un filamento fabricado de algún elemento refractario (W, Mo o Ta) o si se trata de metales refractarios de altos puntos de fusión se emplea un rayo de electrones para conseguir la evaporación. Otra variante de los procesos térmicos se vale de un láser pulsado para evaporar los materiales, esta técnica tiene la ventaja del control de la composición química y se emplea sobre todo para depositar aleaciones y compuestos. En el proceso MBE (molecular beam epitaxy) el control de la tasa de deposición se hace mediante dispositivos computarizados con lo cual se consigue películas delgadas de alta pureza y excelente calidad cristalina [7-8].

En el sputtering o pulverización catódica se hace uso de iones muy energéticos para bombardear un material logrando que sus átomos se desprendan y se depositen sobre un sustrato. Usualmente los iones se crean mediante un gas inerte (el más común es el Ar), pero se puede adicionar otro gas para crear compuestos como nitruros u óxidos.

El ion plating o plateado iónico usa el bombardeo mediante iones sobre la película depositada para modificar y controlar la propiedades de la misma; para evaporar los materiales se emplea cualquier método antes descrito [33].

La evaporación reactiva activada (ARE) es parecida al ion plating salvo que se introduce un gas reactivo al plasma para conseguir que reaccione con los átomos evaporados formando distintos compuestos (óxidos, carburos o nitruros) [7].

En el proceso denominado IBAD (Ionized cluster Beam Deposition) que es una modificación del ion plating, los átomos evaporados se hace pasar por una especie de tobera cuyo fin es lograr la expansión para formar racimos de átomos que luego pasan por el plasma para ser acelerados y energizados, y por último depositados sobre el sustrato. Mediante esta técnica se logra una película con un reducido daño en la red cristalina [7].

La deposición en fase química asistida por plasma esencialmente se vale de un plasma para disociar las moléculas de un gas que luego son transportadas hacia la superficie del sustrato donde sufren reacciones de tipo iónico que dan lugar a la formación de la capa delgada; en razón a que la formación de fase de vapor no se

hace mediante energía térmica, las temperaturas de deposición son relativamente bajas ($\sim 300^\circ\text{C}$) [34].

La técnica CVD por laser emplea dicha radiación para excitar la moléculas del gas y volverlas reactivas, una vez conseguido son capaces de producir el compuesto que será depositado en forma de capa delgada. Existen dos formas de aplicar el laser: en la pirolisis directa el haz es focalizado en la superficie del sustrato para lograr el calentamiento y de esta forma activar la reacción; la segunda variante se denomina fotólisis, las moléculas absorben la radiación del laser de tal forma que se vuelven reactivas [8].

Por su parte el CVD térmico, que es la técnica más convencional, como su nombre lo indica se vale de la energía térmica para activar las moléculas de los agentes reactivos y formar la película delgada, en este caso el sustrato es calentado proveyendo dicha energía [10].

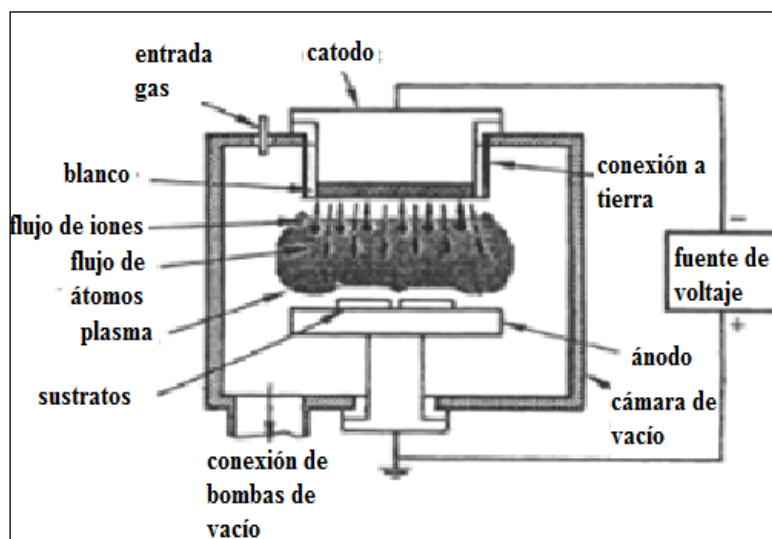
2.2 Sputtering

2.2.1 Aspectos básicos

El sputtering es esencialmente un proceso de bombardeo iónico que consigue en la deposición en fase de vapor sobre un sustrato del material bombardeado. En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por gases del proceso, ionizados por el fuerte campo eléctrico.

La Figura 2-5 muestra un esquema de la técnica, en ella se puede apreciar que una fuente de voltaje directo se conecta al cátodo y al ánodo, entre ellos se genera el plasma, los iones golpean el blanco y arrancan los átomos de éste mediante un proceso de transferencia de momento; cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo éste disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo.

Figura 2-5: Esquema de un equipo para el proceso de sputtering [10]



Para evitar que el gas residual provoque una contaminación considerable el proceso de sputtering tiene lugar en una cámara de vacío (aprox. menos a 10^{-6} mbar). La presión de trabajo se consigue mediante la introducción del gas o gases de proceso a una presión del orden de 10^{-2} mbar. La presión óptima del proceso depende del sistema concreto con el que se trabaja, existiendo un compromiso entre el recorrido libre de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produzca la descarga. Cuanto menor es esa presión mayor es el recorrido libre medio, y por tanto mayor la energía con la que los átomos alcancen el blanco y el sustrato. Sin embargo, si la presión es demasiado baja no existen suficientes átomos ionizados y por tanto la descarga se extingue rápidamente.

Cuando los iones chocan con el cátodo, además de la erosión del material se producen otros efectos, como son, la emisión de iones secundarios, la emisión de radiación, la emisión de electrones secundarios etc. Parte de los electrones generados se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma y por tanto provoca que el bombardeo sea más intenso.

Este proceso de deposición presenta varias ventajas [8]:

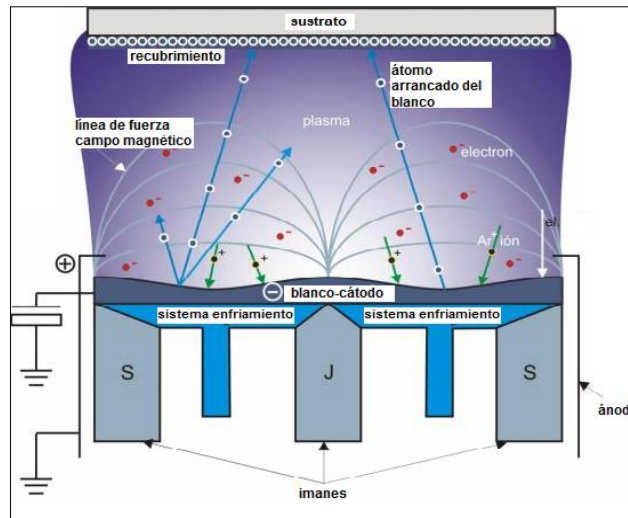
- Se realiza a baja temperatura.
- Es posible evaporar distintos materiales tales como conductores, aislantes, cerámicos, incluso aquellos de altos puntos de fusión. Además permite depositar mezclas y aleaciones
- Los recubrimientos depositados mediante sputtering poseen buena adherencia.

2.2.2 Clasificación de los procesos de sputtering

El proceso diodo planar es el más sencillo que existe, en el cual dos electrodos separados cierta distancia generan un plasma necesario para producir la evaporación del material. Tal como está la configuración el voltaje necesario es relativamente elevado (~ 1000 V) y por ende el sustrato se calienta [8,10].

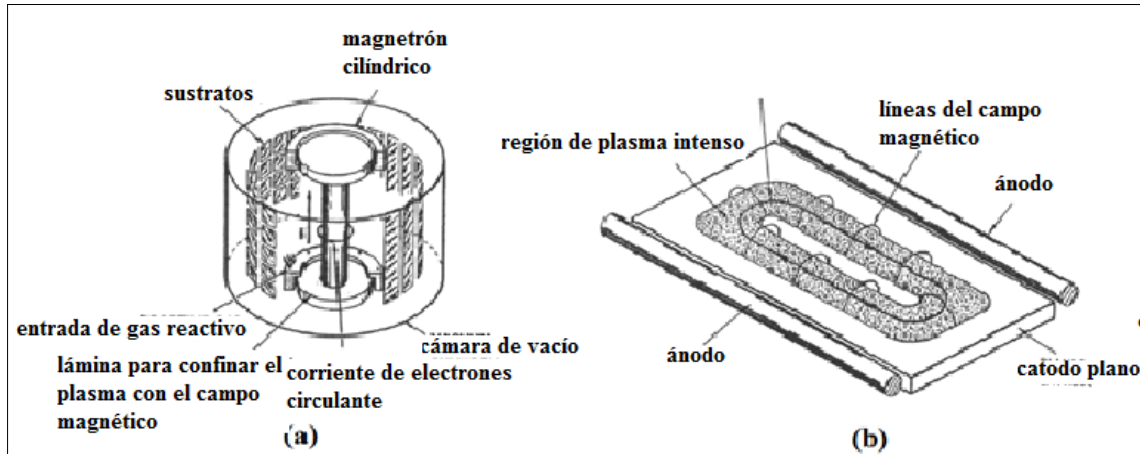
Para aumentar el ritmo de deposición es necesario aumentar la proporción de ionización del gas de proceso. Esto se consigue mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga, esto se conoce como magnetron sputtering (Figura 2-6). De esta forma, los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo, consiguiendo así ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso (debido al choque entre los átomos del gas de proceso y los electrones) con el consiguiente aumento de la corriente iónica y el resultado de un mayor ritmo de deposición. El campo magnético está creado por unos imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo y está en el rango de unos cientos gauss [8,10].

Figura 2-6: Esquema del proceso sputtering magnetrón [35].



Las configuraciones de los magnetrones que más se emplean son cilíndrica y planar (figura 2-7). En aquella el cátodo es un poste cilíndrico macizo, mientras que el cátodo es un anillo externo; las líneas del campo magnético son axiales en la dirección del eje cilíndrico. Por su parte la configuración planar el cátodo es plano o incluso circular rodeado por el ánodo, de esta forma el campo magnético generado es paralelo al cátodo [8].

Figura 2-7: Configuraciones de los magnetrones: cilíndrica (a), planar (b) [10]

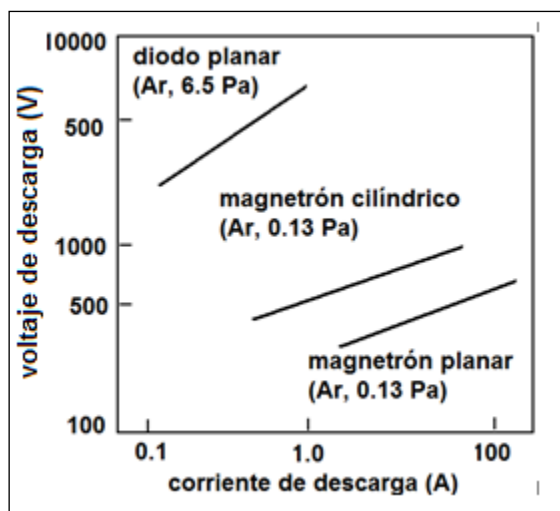


El sputtering magnetrón posee las siguientes ventajas sobre otros procesos de sputtering [8]:

- Altas velocidades de deposición.
- Espesores de los recubrimientos elevados.
- Los voltajes requeridos son más bajos.
- Las presiones de trabajo son menores.

Respecto de las dos anteriores características la figura 2-8 sirve para ilustrar la ventaja que tiene el empleo del magnetrón sobre otros procesos de sputtering para depositar aluminio, inclusive se observa que la configuración planar emplea menores corriente y voltaje de descarga.

Figura 2-8: Comparación de tres procesos de sputtering en relación con el voltaje y corriente de descarga [8]

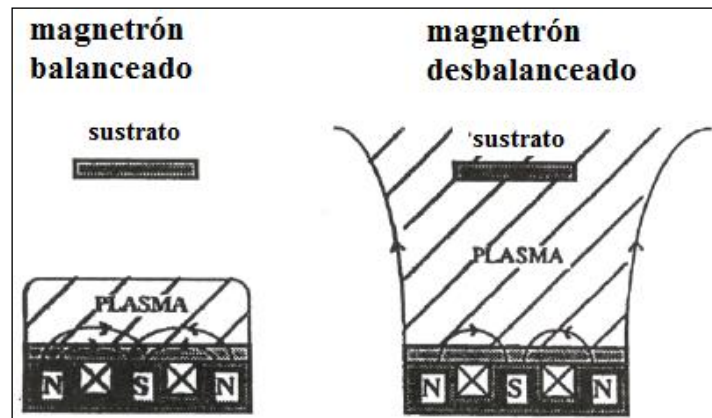


Si el proceso se realiza en presencia de un gas reactivo (N_2 , O_2) se está hablando de sputtering reactivo, dichos gases provocan la formación de un compuesto sobre el sustrato obteniendo así la deposición de capas cuyas propiedades dependen de la concentración de gas reactivo en la cámara durante el proceso. Además cuando la presencia del gas reactivo en la cámara es abundante, provoca que el compuesto se forme también sobre el cátodo, modificando de esta forma las características de la descarga y de la deposición. Habitualmente en este tipo de procesos se utiliza una mezcla de dos tipos de gas con concentraciones diferentes. Uno es un gas inerte (argón) y el otro es el gas reactivo deseado. La razón de ello es que los gases reactivos habituales son menos efectivos en el proceso de sputtering.

La proporción del gas reactivo es un parámetro muy importante, no sólo para la estequiometría de la capa depositada y por la mayor o menor efectividad del proceso de sputtering, sino también porque la formación de compuesto sobre el cátodo da lugar a una disminución del ritmo de deposición y a la variación de otros parámetros del sistema como por ejemplo la variación del voltaje de descarga. Además las propiedades ópticas, eléctricas etc. del compuesto depositado sobre el sustrato pueden variar con este parámetro.

El sputtering magnetrón desbalanceado es una variante del anterior proceso que se caracteriza porque el campo magnético está descompensado, es decir, la intensidad en una dirección es mayor que en la otra, de esta manera se crea un plasma que cubre totalmente el sustrato (Figura 2-9). En términos físicos esta alteración hace que una mayor cantidad de partículas energéticas bombardee la capa delgada que va creciendo con lo cual se generan recubrimientos densos, libres de defectos y esfuerzos residuales [8,10].

Figura 2-9: Comparación de la forma del campo magnético entre un magnetrón balanceado y otro desbalanceado [8].



2.2.3 Aspectos físicos del sputtering

Cuando las partículas chocan contra una superficie pueden ocurrir distintos eventos los cuales dependen del tipo de partícula y la cantidad de energía que éstas tengan, así por ejemplo es posible que ciertas partículas choquen contra los átomos de la superficie y reboten, otras se implantaran en el material, algunas de ellas con suficiente energía para colisionar con átomos transfiriéndoles cantidad de movimiento para sacarlos de la superficie y de esta forma evaporarlos, a este fenómeno se le conoce como sputtering.

Debido a que en el sputtering se presenta un choque entre una partícula incidente y un átomo, la masa de aquella es un factor importante, pues cuanta más cantidad de movimiento transfiera será más fácil que el átomo salga, por esto se emplean gases como al argón cuyos iones son los suficientemente pesados para tal efecto.

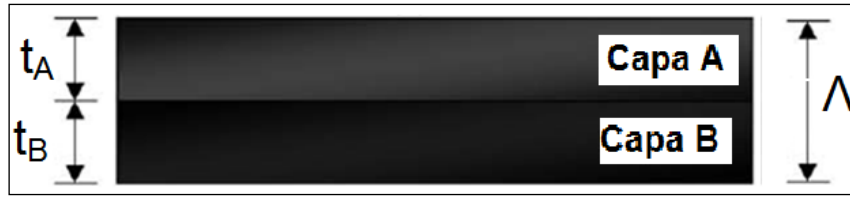
Aparte de la anterior debe hacerse la consideración sobre la energía de las partículas que bombardean el blanco, experimentalmente se ha encontrado que existe un umbral energético a partir del cual se presenta el fenómeno del sputtering, dicho valor de energía depende del material del blanco y del ion que lo bombardea. Por ejemplo si el blanco es niobio la energía umbral es 27 eV cuando se bombardea con neón y 25 eV si el ion incidente es argón.

Uno de los parámetros que sirven para caracterizar el proceso de sputtering es el rendimiento (sputter yield), que se define como la tasa de átomos removidos debida al bombardeo de iones, matemáticamente se expresa como el cociente entre los átomos arrancados del blanco y las partículas incidentes. El rendimiento es función, entre otros de: la energía de los iones incidentes, el material y estructura cristalina del blanco y ángulo de incidencia. Para el medir el rendimiento se emplean los siguientes métodos: pérdida de peso del blanco, disminución del espesor de blanco y detección en vuelo de partículas.

2.3 Dureza en las multicapas

Una primera aproximación para el cálculo de la dureza en las multicapas consiste en la aplicación de la regla de las mezclas, la cual expresa la dureza de una multicapa en función de la dureza de las capas que la componen y el espesor de las mismas. La Figura 2-10 presenta el esquema de una multicapa de período (Λ) cuyas capas individuales A y B tienen espesores t_A y t_B , respectivamente.

Figura 2-10. Representación de una multicapa compuesta por dos capas de espesores



Luego la dureza de la multicapa esquematizada en la Figura 2-10 calculada mediante la regla de las mezclas se expresa mediante la siguiente ecuación [36]:

$$H_{\text{multicapa}} = \frac{H_A t_A}{\Lambda} + \frac{H_B t_B}{\Lambda} \quad (2-1)$$

Siendo H_A y H_B las durezas de la capas A y B, respectivamente.

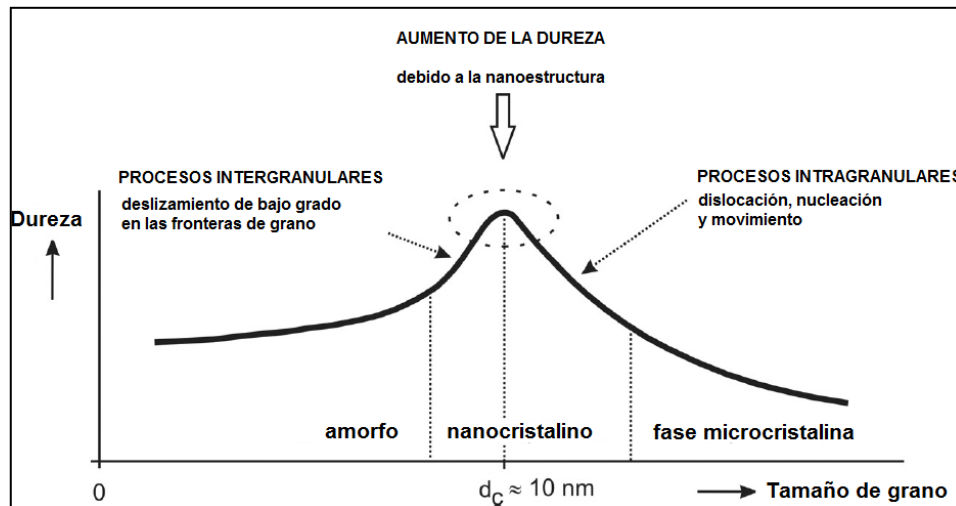
Sin embargo en muchas investigaciones sobre multicapas se ha encontrado que dicha relación no se ajusta a los resultados y que además el período de bicapa ejerce influencia en dicha propiedad mecánica; por lo tanto se ha recurrido a modelos que expliquen el incremento de la dureza [34, 42, 51, 53, 55, 57, 59, 61, 74]. En la Figura 2-11 se esquematiza el comportamiento de la dureza de las multicapas en función del tamaño de grano (d), cuando éste experimenta un descenso se suceden procesos intragranulares durante los cuales las dislocaciones se apilan en las fronteras de grano, el modelo matemático propuesto para describir dicha actividad es la relación de Hall-Petch que relaciona la dureza con $d^{-1/2}$; si el tamaño de grano alcanza un valor crítico (d_c) las multicapas logran su dureza más elevada; una vez el tamaño de grano desciende por debajo de d_c la dureza disminuye, este comportamiento es atribuido a procesos intragranulares dominados por deslizamientos de bajo orden acaecidos en las fronteras de grano [37]. Sobre el valor del tamaño crítico de grano los autores no se ponen de acuerdo, para Bunshah [34] $d_c = 10$ nm, mientras que para Ohring [32] es 30 nm.

En muchas ocasiones no es fácil calcular el tamaño de grano de las multicapas, por lo tanto algunos autores [38, 39] reescriben la relación de Hall-Petch de tal forma que la dureza quede en función del período de las multicapas, lo cual resulta más práctico a la hora de analizar los resultados; la ecuación resultante es la siguiente:

$$H_{\text{multicapa}} = H_0 + \frac{k_{HP}}{\Lambda^{-1/2}} \quad (2-2)$$

Donde H_0 y k_{HP} son constantes que se obtienen de los diagramas generados en un ensayo de nanoindentación.

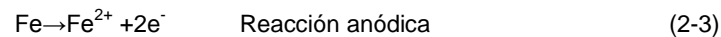
Figura 2-11: Esquematización de la variación de la dureza en función del tamaño de grano [34].



2.4 Fundamentos de corrosión

La corrosión en los metales en un medio líquido es esencialmente la interacción de dos reacciones electroquímicas: anódica y catódica. Mediante la primera el metal se oxida liberando electrones y se transfiere a la solución (electrolito) en forma de ion con carga positiva. En la reacción catódica elementos en solución como el oxígeno o hidrógeno son reducidos al coleccionar los electrones. Los electrones liberados en la reacción anódica viajan por el metal hacia los sitios donde serán consumidos en la reacción catódica, creándose de esta manera una corriente eléctrica; para que esto se dé el electrolito debe ser conductor eléctrico.

En el caso de la corrosión del acero las ecuaciones que rigen ambas reacciones son:



Para cada una de estas reacciones existe un potencial que está medido respecto de un potencial de equilibrio, estos potenciales aparecen como resultado del flujo de cargas eléctricas; entonces se dice que hay polarización. A la par de la aparición de dichos potenciales se presentan corrientes, anódicas y catódicas, la corriente neta será entonces la suma de éstas y su valor es 0 [40].

Para el cálculo de la corriente y del potencial de corrosión se recurre a la ecuación de Tafel que relaciona la corriente de corrosión (i) y el potencial de polarización (η) de la siguiente manera [40]:

$$\eta = \pm b \log \frac{i}{i_0} \quad (2-4)$$

Donde b se conoce como la constante de Tafel y está dada por la siguiente ecuación:

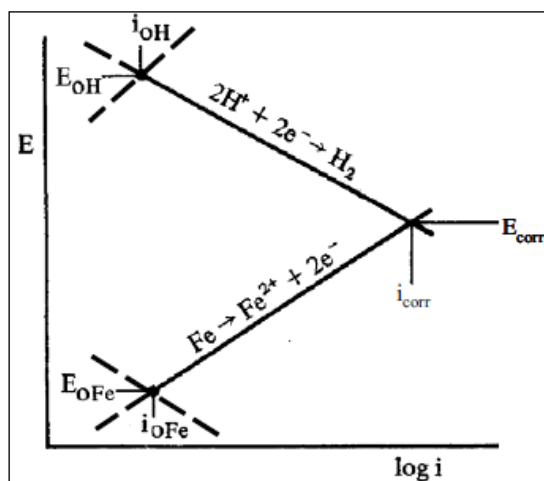
$$b = \frac{2.3 RT}{\alpha Z F} \quad (2-5)$$

Siendo R la constante de los gases; T , la temperatura; α , una constante; Z , número de electrones de la reacción; y F , la constante de Faraday.

Para cada una de las reacciones, anódica y catódica, es posible establecer su respectiva ecuación de Tafel, así es posible graficar dichas curvas en un solo

diagrama, donde el punto de intersección de ambas es la corriente (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}). En la Figura 2-12 se presenta una representación de lo expuesto.

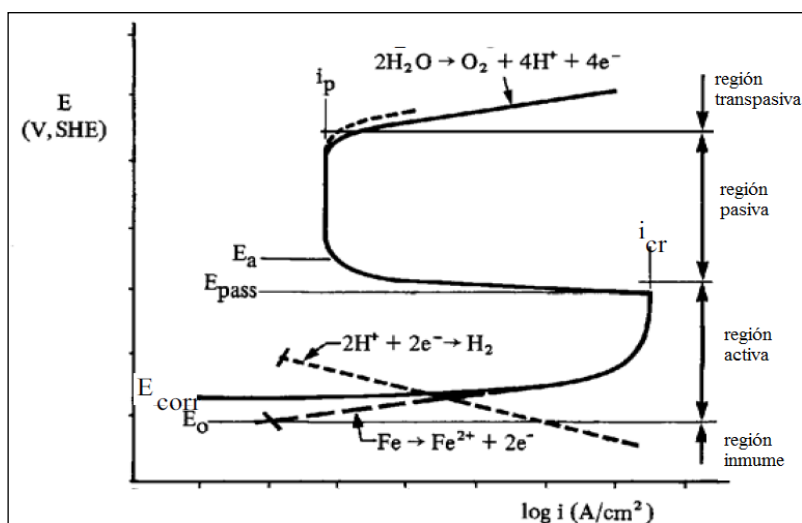
Figura 2-12: Esquema de la obtención de la corriente y potencial de corrosión mediante la ecuación de Tafel [14]



Cuando se hace un barrido del potencial por encima y por debajo de E_{corr} , el diagrama de E vs. i muestra una serie de zonas o regiones que marcan distintos tipos de comportamiento en los metales sometidos a la acción de un electrolito. En la Figura 2-13 se muestra una representación de estas regiones.

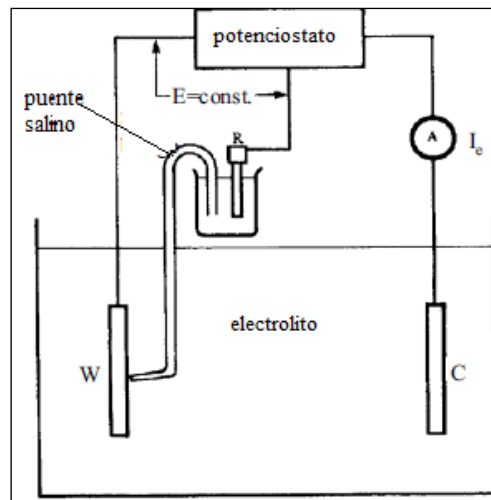
Cuando un metal entra en la zona de pasivación sobre su superficie se forma una capa de óxido densa y continua que evita el paso de iones hacia el material protegiéndolo de la corrosión. Este fenómeno se presenta en mayor medida en aceros inoxidable y el aluminio expuestos a condiciones normales. La pasivación se debe a que una cantidad apreciable de oxígeno presente en el electrolito es transportada con alta eficiencia hacia el metal [14].

Figura 2-13: Representación de las distintas zonas de corrosión en un metal [14]



Experimentalmente la determinación de estos parámetros se puede ejecutar mediante un potenciostato, el montaje para esto se muestra en la Figura 2-14. "W" representa el electrodo de trabajo o el metal que se pretende evaluar; "C" el contraelectrodo; "R" el electrodo de referencia

Figura 2-14: Montaje experimental para el uso de un potenciostato [14]



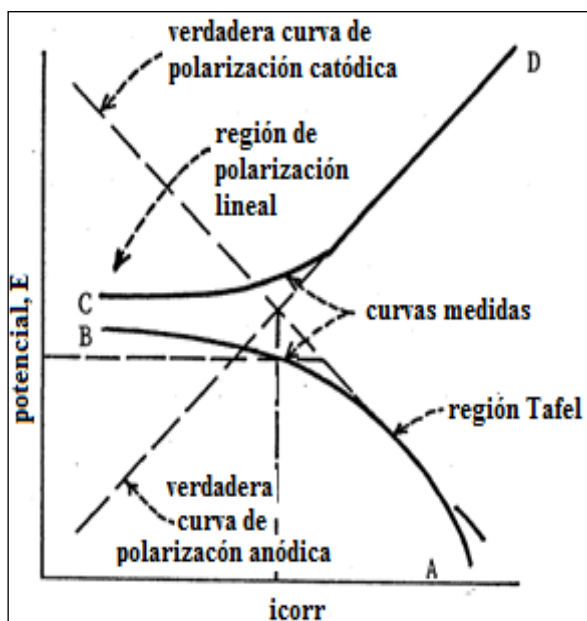
El potenciostato mantiene el voltaje sobre el electrodo de trabajo en un valor constante mientras aplica la corriente entre el contraelectrodo y W. Si el potencial aplicado es igual a E_{corr} entonces se obtendrían unas líneas rectas como las dibujadas en la Figura 2-15; ahora bien, si el voltaje se fija en un valor diferente a E_{corr} se aplicará una corriente que representa la diferencia entre las corrientes de las reacciones anódica y catódica, las gráficas de estas reacciones serían curvas de polarización que tienden a unirse y cuyas asíntotas corresponderían a las líneas donde el voltaje es E_{corr} . Este hecho es el que se aprovecha para realizar la extrapolación, mediante el potenciostato se obtienen las curvas de polarización y luego se trazan las líneas rectas extrapolándolas para así obtener la corriente y el potencial de corrosión.

2.4.1 Técnicas electroquímicas

• Extrapolación Tafel

Consiste en encontrar la intersección de las curvas de polarización para hallar la corriente de corrosión. En la figura 2-15 se muestran las dos corrientes catódica (CD) y anódica (AB), representadas por dos líneas rectas. Adicionalmente aparece una curva que es la suma de las dos corrientes, ésta es la que es posible medir con un potenciostato, existe un punto (sobre la línea horizontal) donde la corriente cambia de signo y por tanto la reacción cambia de anódica a catódica o viceversa, este punto se debe al uso del eje horizontal en escala logarítmica, esto es necesario porque los rangos de la corriente son muy amplios a la hora de realizar los experimentos (muchas veces se llega a cambios de seis órdenes de magnitud)

Figura 2-15: Esquema de la extrapolación Tafel [10]



- **Espectroscopía de impedancia electroquímica**

En esta técnica se aplica una señal pequeña de corriente y se mide el potencial de respuesta, dicha señal presenta una forma sinusoidal que varía de frecuencia; experimentalmente esto realiza mediante un galvanostato que aplica las señales y mide las respuestas generando lo que se conoce como un espectro de impedancias. Dicho espectro es analizado con ayuda de circuitos eléctricos equivalentes compuestos por dispositivos como resistencias, condensadores, bobinas etc.

Para circuitos de corriente alterna la ley de Ohm se puede expresar como $E = I Z$, donde E es el potencial, I la corriente y Z, la impedancia; esta magnitud tiene las mismas unidades de la resistencia (Ω) y a diferencia de la resistencia, Z depende de la frecuencia (ω) de la señal aplicada [41].

La impedancia es además una función de transferencia que puede expresarse como un vector en un plano complejo que barre un ángulo a cierta velocidad angular (frecuencia,) en función de una parte real y una imaginaria:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + i Z''(\omega) \quad (2-6)$$

Al modelar el sistema como un circuito de corriente alterna es posible discriminar las contribuciones individuales de los componentes bajo estudio, por ejemplo, es posible hallar la resistencia de un recubrimiento. El modelo más sencillo para caracterizar la interface metal-solución consta de tres elementos: resistencia de la solución (R_s), capacitancia de doble capa (C_{dl}) y resistencia a la polarización (R_p). Cuando se aplica una corriente directa (frecuencia igual a 0) la impedancia del capacitor tiende a infinito; cuando se trata de circuitos en paralelo, el que posea la menor impedancia domina por consiguiente es posible medir la suma de R_s y R_p [42].

Para el citado circuito la impedancia está dada por la siguiente ecuación [43]:

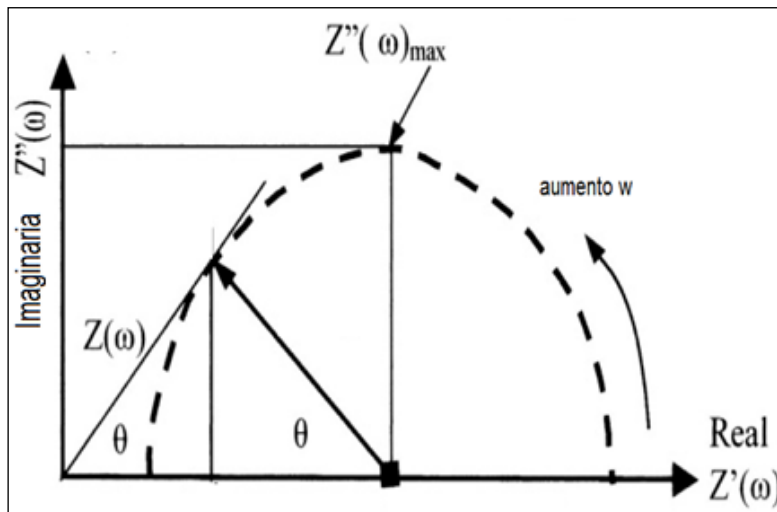
$$Z(\omega) = \left[R_s + \frac{R_p}{1 - \omega^2 C_{dl}^2 R_p^2} \right] - i \left[\frac{\omega C_{dl} R_p^2}{1 - \omega^2 C_{dl}^2 R_p^2} \right] \quad (2-7)$$

Combinando esta ecuación junto con la 2-7 y teniendo en cuenta la relación que existe entre la impedancia, la corriente y el voltaje, se llega a la siguiente expresión matemática [43]:

$$\left[Z'(\omega) - \left(R_s + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + [Z''(\omega)]^2 = \left[\frac{1}{2} R_p \right]^2 \quad (2-8)$$

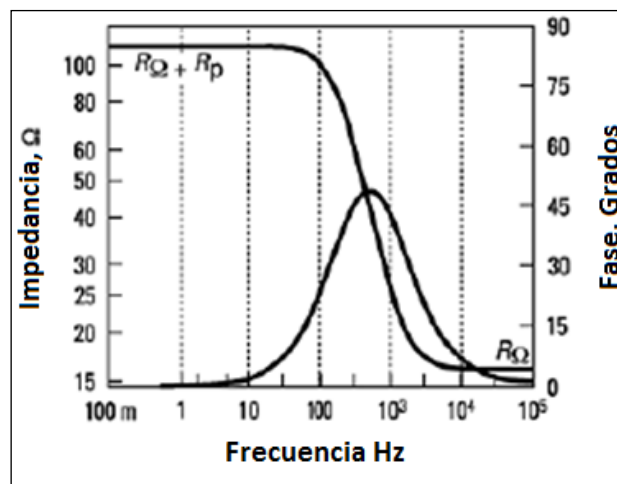
Esta es la ecuación de un círculo de radio $R_p/2$ que se representa en la Figura 2-16, este gráfico se conoce como diagrama de Nyquist que consiste en graficar en el eje x la parte resistiva, Z' y en el eje Y la reactancia capacitiva, Z'' . A partir de dicho diagrama es posible calcular los valores de las resistencias y de las capacitancias del circuito equivalente.

Figura 2-16: Esquema de un gráfico de Nyquist [16]



Los gráficos de Bode, por otro lado, relacionan los diferentes parámetros de la impedancia en función de la frecuencia, los más comunes son: (a) logaritmo base 10 del módulo de impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia y (b) ángulo de fase contra logaritmo base 10 de la frecuencia, también conocido como diagrama de fase. Una representación de los mismos se presenta en la siguiente figura.

Figura 2-17: Diagramas de Bode, impedancia versus frecuencia y ángulo de fase en función de la frecuencia [44]



Los gráficos de Bode tienen la ventaja que contienen toda la información de un ensayo de EIS, debido a que las frecuencias están claramente especificadas, lo cual permite el estudio de los diferentes comportamientos a través del tiempo de ensayo [31].

En los diagramas del módulo de impedancia versus frecuencia la presencia de una meseta horizontal se asocia a los elementos resistivos, ya que los valores de las resistencias no cambian con respecto a la frecuencia, mientras que las pendientes negativas se asocian a elementos capacitivos y las pendientes positivas están relacionadas a elementos inductivos. Los valores de la resistencia del electrolito y la transferencia de carga pueden visualizarse a altas y bajas frecuencias, respectivamente [31].

Por otro lado, en el diagrama de fase se pueden establecer las frecuencias de formación de capacitores y los puntos de relajación, los cuales representan el momento en que se rompe la protección debido a la probable penetración de electrolito y la consecuente disolución del recubrimiento. Un ángulo de 90° representa un capacitor perfecto ya que este elemento eléctrico presenta un desfaseamiento entre las señales de corriente y voltaje sinusoidales

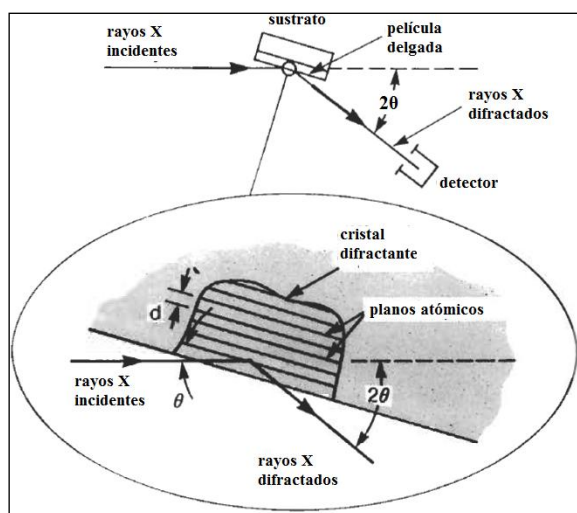
2.5 Técnicas de caracterización de las multicapas

2.5.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica que permite identificar las fases cristalinas que están presentes en los materiales, además es posible medir ciertas propiedades como el estado de deformación y tamaño de grano [45].

En la Figura 2-18 se muestra un esquema del montaje de obtención del espectro de rayos X de una película delgada, sobre la muestra se hace incidir rayos X de determinada longitud de onda los cuales serán difractados en determinado ángulo y llegarán a un detector que registrará su intensidad.

Figura 2-18: Esquema del montaje para la obtención de un espectro XRD de una película delgada [31]



Para que ocurra la difracción se debe cumplir la ley de Bragg, cuya expresión matemática es:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2-9)$$

donde, λ es la longitud de onda de rayos X, d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de difracción definido en el plano formado por el haz incidente y el haz difractado, y n es el orden de reflexión.

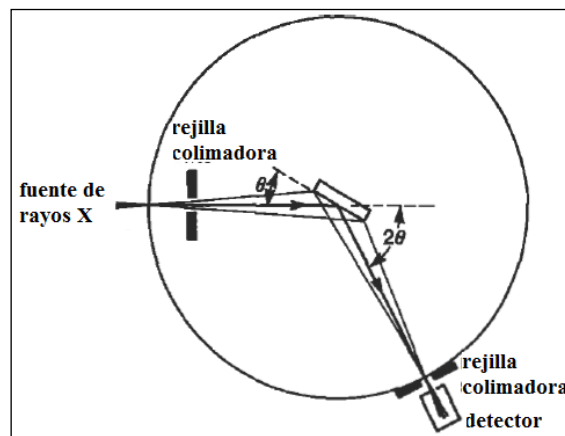
En la configuración Bragg-Brentano (ver Figura 2-19) se posicionan rejillas para colimar la radiación incidente y la difractada, la muestra está colocada en el centro de un círculo imaginario, el cual es barrido por el detector a cierta velocidad angular, en razón a que ambos haces forman el mismo ángulo con la superficie de la muestra solo se obtiene información estructural de los planos cristalográficos que son paralelos a la misma.

Para el cálculo del tamaño de grano se emplea la fórmula de Debye-Scherrer que tiene la siguiente fórmula matemática [46]:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (2-10)$$

Siendo t el tamaño de grano, B el ancho del pico medido en la mitad de su intensidad y θ el ángulo al cual se sitúa el pico.

Figura 2-19: Esquema de la configuración Bragg-Brentano para la difracción de rayos X [31].

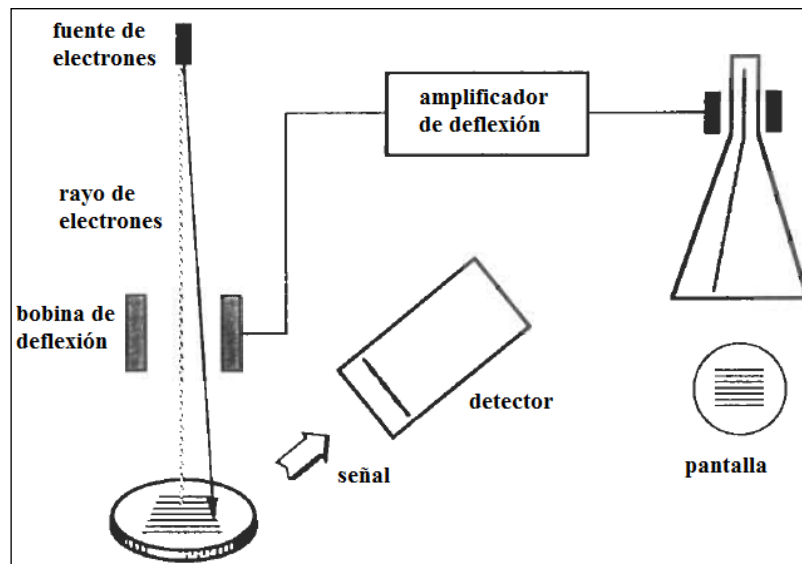


2.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con un microscopio de barrido se puede ver imágenes magnificadas en un rango de aumento que va de 10x hasta 300000x, con esta técnica se obtiene esencialmente información de la topografía, pero si el aparato cuenta con una sonda EDAX también es posible analizar la composición en forma semicuantitativa.

La Figura 2-20 presenta un diagrama de los principales componentes de un microscopio de barrido; una fuente de electrones dispara un rayo que es deflectado por una bobina con el fin de alcanzar la muestra, todo este proceso se hace en vacío. Los electrones interactúan con el material de la muestra, algunos de ellos son dispersados hacia el detector, en el cual las señales son convertidas debidamente para ser llevadas a la pantalla.

Figura 2-20: Esquema de un microscopio electrónico de barrido [31]



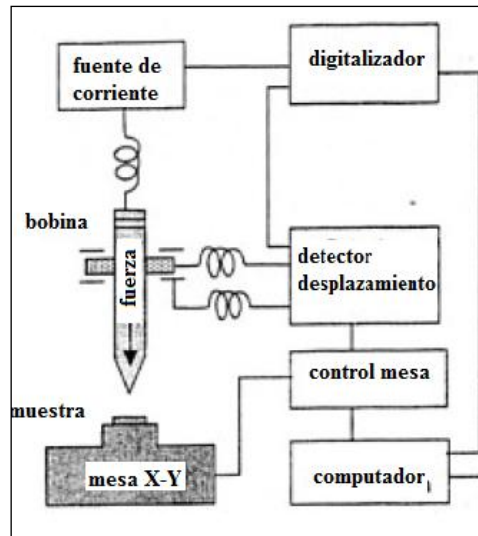
2.5.3 Nanoindentación

Esta técnica de caracterización es utilizada para medir la dureza de los recubrimientos, entendida esta propiedad mecánica como la resistencia del material a la deformación plástica. Para tal efecto se aplica una fuerza mediante un indentador que penetrará la película delgada deformándola plásticamente, como resultado de esto sobre la superficie se genera una huella, la dureza entonces puede ser determinada como el cociente entre la fuerza y el área de la deformación; en el sistema internacional de medidas la dureza de los recubrimientos se expresa en Pascales. Aunque existen fórmulas para calcular la dureza directamente a partir de la profundidad de la huella [26].

Existen distintos tipos de indentadores que pueden emplearse para medir la dureza:

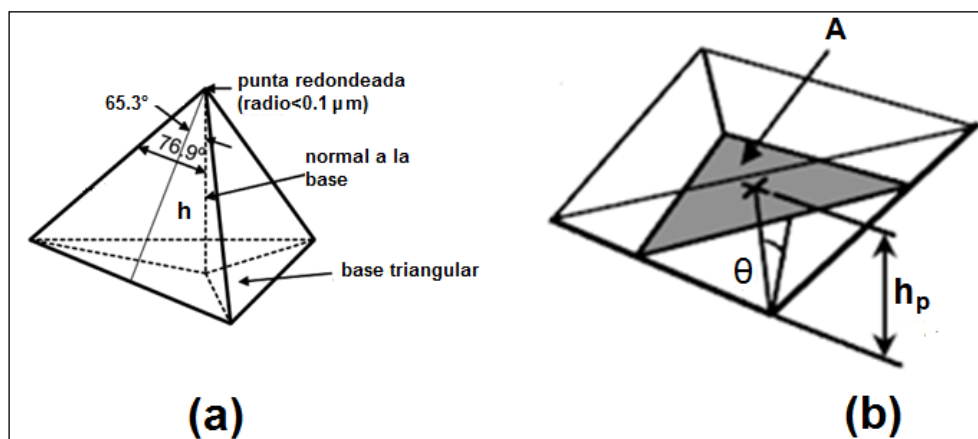
- Vickers: el indentador es una pirámide de cuatro caras que forman un ángulo de 136° , el material de este dispositivo es el diamante.
- Knoop: la punta del indentador es una pirámide de tipo ortorrómbico fabricada en diamante.
- Berkovich: al igual que el Vickers usa un indentador piramidal.

El nanoindentador es el equipo idóneo para practicar la medición de la dureza, ya que puede aplicar cargas del orden de los mN con lo cual se asegura que únicamente se penetrará el recubrimiento y por tanto no existirá interferencia del sustrato a la hora de medir la dureza. En la Figura 2-21 se presenta un esquema de dicho equipo, la fuerza se aplica a la muestra mediante un solenoide; a su vez este dispositivo forma parte del detector de desplazamiento. La forma de funcionamiento del nanoindentador consiste en realizar dos ciclos, en el primero la fuerza se aplica en forma creciente (ciclo de carga) hasta alcanzar un valor máximo. En el segundo ciclo (descarga), donde la fuerza va disminuyendo de intensidad; la dureza se calcula en función de la carga máxima y la diferencia de profundidades de ambos ciclos.

Figura 2-21: Esquematzación de un nanoindentador [26]


El indentador Berkovich es el más usado para realizar indentaciones a escalas nanométricas y tiene la ventaja de que sus caras están construidas para encontrarse en un solo punto (su punta es más definida y fina). En la Figura 2-22 (a) se muestra la forma y ángulos más importantes en un indentador Berkovich; el ángulo de la cara usada normalmente para la nanoindentación es de 65.3° mientras que la punta tiene un radio entre de 50nm y 100nm. En este tipo de indentador la huella que deja depende del área de contacto y la profundidad, en la Figura 2-22 (b) se ha esquematizado en el indentador Berkovich el área de contacto "A" y la profundidad de la huella " h_p ". Estos dos parámetros están relacionados en la siguiente ecuación [47]:

$$A = 3\sqrt{3}h_p^2 \tan^2 65.3 = 24.5h_p^2 \quad (2-11)$$

Figura 2-22. (a) Forma y principales ángulos de un indentador Berkovich [48]. (b) representación del área de contacto y profundidad de la huella en un indentador Berkovich [47].


Para el cálculo de la dureza usando un indentador Berkovich se emplea la ecuación 2-12, que relaciona matemáticamente está dado por la relación entre el área de contacto, la profundidad de la huella (h_p) penetración y la carga aplicada (P) [47]:

$$H = \frac{P}{24.65h_p^2} \quad (2-12)$$

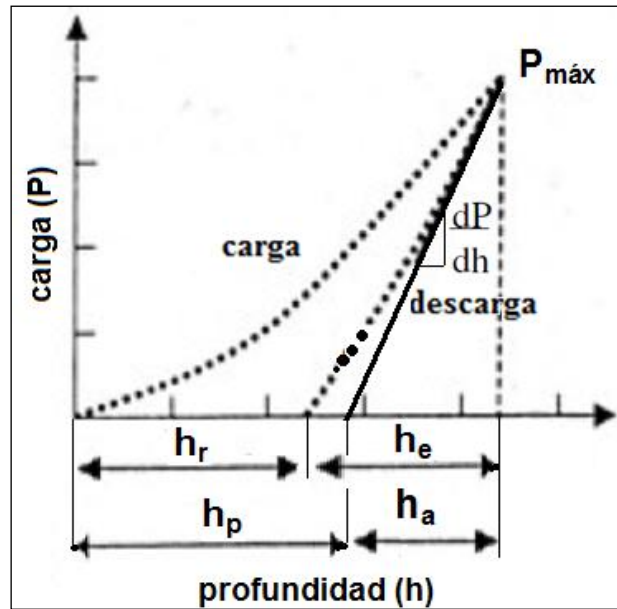
Durante un ensayo de nanoindentación se mide la profundidad de penetración del indentador en función de la carga aplicada. La ; los parametros más importantes de la curva son:

- h_r : profundidad de penetración de la impresión residual provocada por el indentador.
- h_t : profundidad total alcanzada a la carga $P_{m\acute{a}x}$
- h_e : desplazamiento elástico durante el proceso de descarga
- h_a : distancia entre la punta del indentador a la superficie de contacto con carga total.

Figura 2-23 presenta una curva típica de carga contra profundidad (P vs h) donde se muestran los ciclos de carga y descarga; los parametros más importantes de la curva son:

- h_r : profundidad de penetración de la impresión residual provocada por el indentador.
- h_t : profundidad total alcanzada a la carga $P_{m\acute{a}x}$
- h_e : desplazamiento elástico durante el proceso de descarga
- h_a : distancia entre la punta del indentador a la superficie de contacto con carga total.

Figura 2-23: Ejemplo de una curva típica de un ensayo de nanoindentación [47].



h_p y h_a para un indentador Berkovich están dados por las siguientes ecuaciones:

$$h_p = \left(\frac{P}{3\sqrt{3}H \tan^2 \theta} \right)^{1/2} \quad (2-13)$$

$$h_a = \left(\frac{2(\pi-2)}{\pi} \right) \frac{1}{2E^*} (P_t H \pi)^{1/2} \quad (2-14)$$

Para calcular el módulo de elasticidad se utiliza una aproximación por el método de mínimos cuadrados en la primera parte de la zona de descarga $\frac{dP}{dh}$, la cual se asume es elástica y se obtiene a partir de la siguiente ecuación [47]:

$$E^* = \left(\frac{dP}{dh} \right) \left(\frac{1}{2h_p} \right) \left(\frac{1}{B} \right) \sqrt{\frac{\pi}{24.5}} \quad (2-15)$$

donde B es un factor de corrección que se usa para el nanoindentador Berkovich y equivale a 1.034.

Del ensayo de nanoindentación es posible calcular el parámetro H^3/E^2 , que es proporcional a la resistencia a la deformación plástica de los recubrimientos [33,64] esta es una interesante característica cuando se trata de aplicaciones como el maquinado de piezas. En general se puede afirmar que en los materiales de alta dureza y bajo módulo de elasticidad la probabilidad de deformación plástica es reducida, por ende es deseable que el valor de E sea pequeño porque cuando se aplica cierta carga sobre el material, ésta será distribuida sobre un área mayor.

2.5.4 Espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS)

Es una técnica analítica usada para determinar la estructura y composición de los materiales al medir la retrodispersión de un rayo de iones de energía que inciden en la muestra. Está basada en el uso de haces de iones ligeros de alta energía (MeV), estos tienen la propiedad de penetrar miles de angstroms e incluso micras dentro de las capas delgadas, los iones van perdiendo energía cuando penetran y chocan con los átomos de la muestra.

La forma como las partículas son retrodispersadas depende sólo de la identidad de los átomos del material. A partir de este hecho, el análisis cuantitativo de la composición de los elementos y su distribución desde la superficie puede determinarse mediante la espectroscopía RBS.

La distribución y los perfiles de profundidad de los elementos de interés se calculan en base a la pérdida de energía de los iones al interior de la muestra. La concentración o abundancia de un determinado elemento se obtiene a partir de la probabilidad de que ocurra la dispersión, conocida como sección eficaz de Rutherford.

La forma de estudiar dicha energía consiste en contar el número de partículas que son retrodispersadas con energías que están dentro de intervalos que cubren a su vez todo el intervalo de energías esperadas como resultado de esa retrodispersión. Por su relación con el espectro en un analizador multicanal, a los pequeños intervalos de energía en adelante se les denominará canales.

Entre algunas características destacadas de este método cabe mencionar [26,39]:

- Permite el análisis de una gran variedad de materiales excepto el hidrógeno.
- Es una técnica no destructiva.
- El tiempo de medición es de unos pocos minutos.
- No hay limitaciones en el tamaño de la muestra.

En un experimento de RBS, el material a analizar o blanco es bombardeado por un haz de partículas, típicamente $1H^+$ o $4He^+$, con energías típicas entre 0.4 y 2 MeV. Se considera que estas partículas colisionan elásticamente con los átomos del blanco, siendo dispersadas con una energía característica de la masa del centro dispersor; además, pierden energía conforme atraviesan el material, tanto en la entrada como en la salida. Las partículas dispersadas son detectadas en determinadas direcciones, siempre correspondientes a ángulos de dispersión mayores de 90° (retrodispersión), con detectores de barrera de silicio. El espectro de energía de las partículas detectadas contiene información sobre la composición del blanco y sobre la distribución de concentración en profundidad de los elementos que lo constituyen [26].

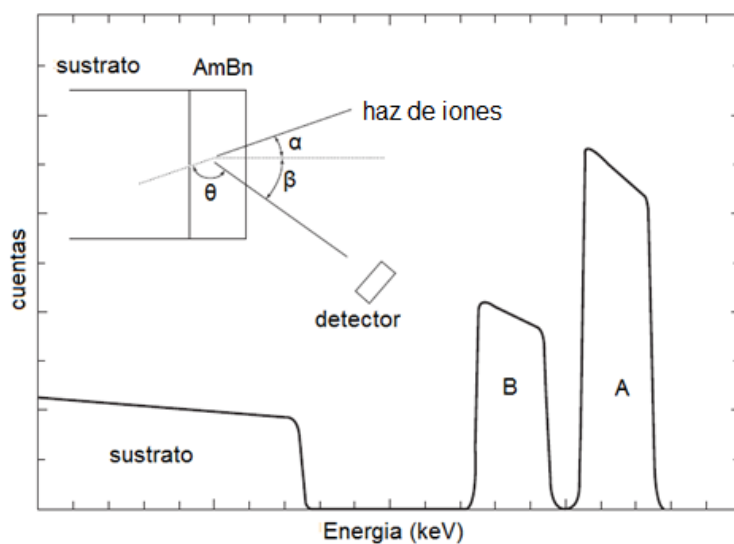
En el caso del análisis mediante RBS de películas delgadas se genera un espectro consistente en una serie de picos separados que corresponde a los elementos presentes, la anchura de estos indica el espesor de la película. En la Figura 2-24 se muestra el esquema de un espectro RBS de una película de dos elementos A y B depositada en un sustrato de masa atómica baja, se puede apreciar que cada uno de ellos genera su propio pico de intensidad a un determinado nivel de energía perdida que permite identificar el elemento, en este ejemplo el elemento A posee el mayor nivel de energía perdida y por tanto la mayor masa atómica, mientras que el elemento B posee el nivel de energía más bajo. Si la película delgada estuviese compuesta de más de dos elementos, los picos correspondientes estarían ordenados de derecha a izquierda comenzando por el de mayor energía perdida, osea mayor masa atómica.

En la citada figura también aparece en su parte superior izquierda un esquema del montaje para realizar la medición del espectro RBS, un haz de iones incide sobre la muestra a analizar a un determinado ángulo (α), las partículas retrodispersadas salen de la muestra a cierto ángulo β que sirve para orientar el detector que medirá la energía de las mismas y así construir el espectro.

Diversos factores físicos deben tenerse en cuenta cuando se trata de RBS, a continuación se presenta una breve explicación de éstos:

- El factor cinemático de retrodispersión elástica se define como la razón de las energías antes y después de la colisión del ion; matemáticamente viene expresado en función de las masas que chocan, para un cierto ángulo de incidencia y determinada partícula, la energía con la cual ésta se retrodispersa depende mayoritariamente de la masa del átomo con el cual sufre la colisión haciendo posible su identificación al medir dicha energía.
- El poder de frenado representa la pérdida de energía del ion por unidad de longitud a medida que penetra dentro de la muestra, a su vez la energía de la partícula retrodispersada es función de la profundidad alcanzada puesto que la longitud del camino recorrido antes de la colisión es proporcional al espesor del material. Luego es factible calcular el espesor del material.
- El número de partículas que son retrodispersadas por un átomo dentro de un ángulo sólido es directamente proporcional a la sección eficaz diferencial, este factor se define como el área efectiva asociada con las partículas en colisión. Teniendo en cuenta lo anterior se puede conocer la concentración de los elementos presentes en la muestra.

Figura 2-24: Representación de un espectro RBS para una película delgada compuesta por dos materiales. Se incluye además un esquema del montaje de dicha medición [49].



3. Desarrollo Experimental

3.1 Metodología

Esta investigación está organizada en las siguientes etapas:

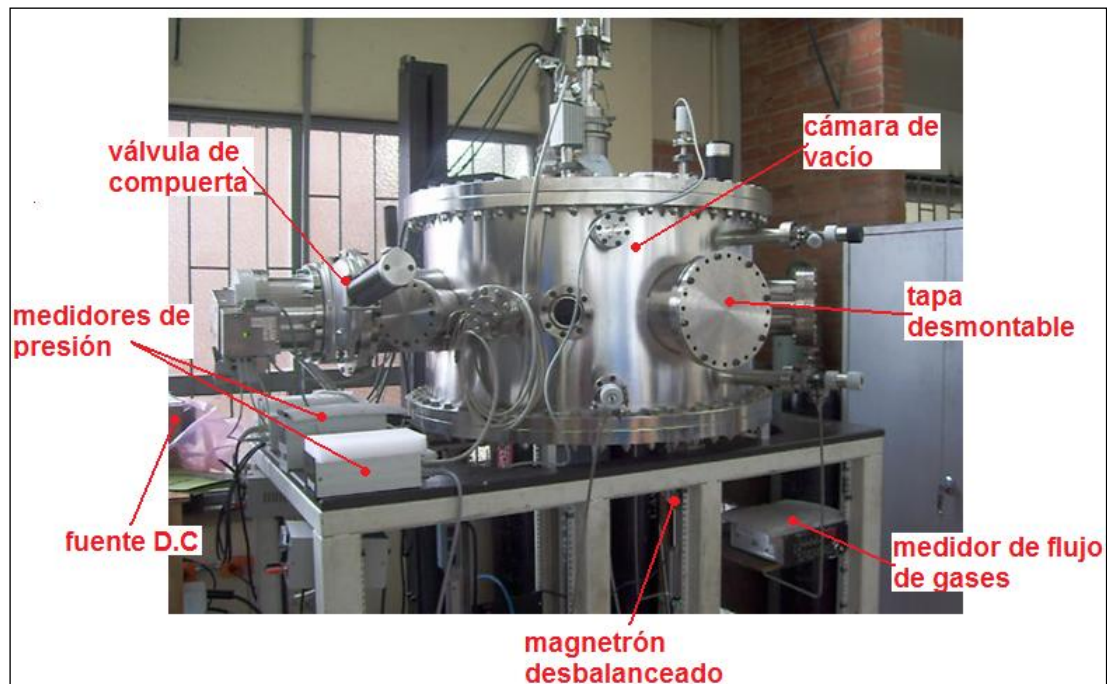
- Producir multicapas de Nb/NbN sobre acero variando el período de la multicapa.
- Realización de una prueba piloto para definir de las condiciones de depósito (temperatura, potencia, polarización, presión, razón de flujos, entre otros), para producir la fase cristalina del NbN.
- Depósito de multicapas empleando la técnica gradual; el flujo de N_2 se suspende en el depósito de Nb y se activa para el depósito de NbN. También variando el espesor de las monocapas desde 50 hasta 500 nm.
- Estudiar la estructura cristalina de las multicapas.
- Medir la resistencia a la corrosión de las multicapas producidas en medio alcalino aplicando la norma ASTM G3. Correlacionar los resultados con los valores del período de bicapa.

3.2 Sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado (UBM)

La Figura 3-1 muestra una fotografía del sistema para depositar películas mediante el sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado (UBM), los componentes más importantes del mismo son:

- Cámara de vacío: está fabricada de acero inoxidable, sus dimensiones son 1m de diámetro y 80 cm de altura. Para evacuar los gases de este recipiente se emplean dos bombas: una mecánica de paletas rotativas y otra de tipo turbomolecular; con la primera, cuya velocidad de bombeo es $1 \text{ m}^3/\text{h}$, se logran presiones del orden de 1 Pa; la segunda alcanza una velocidad de bombeo de $1800 \text{ m}^3/\text{h}$ y con ella se logran presiones de hasta 1×10^{-5} Pa. Es pertinente aclarar que para el depósito de las multicapas se prende primero la bomba mecánica, una vez se ha alcanzado la presión máxima de trabajo, se prende la bomba turbomolecular.
- El magnetrón desbalanceado está ubicado en la base de la cámara.
- El subsistema de control consta de un controlador electrónico y de dos medidores flujo para el argón y el nitrógeno.
- Fuente de voltaje D.C. que suministra la electricidad al sistema.

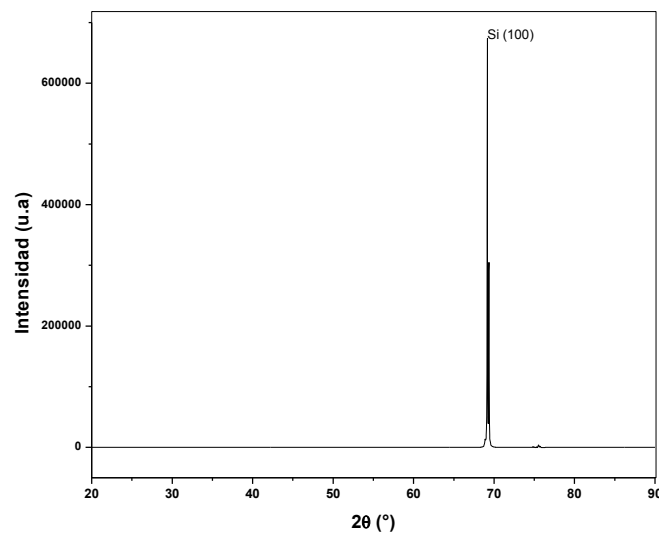
Figura 3-1. Componentes del sistema para depositar películas mediante la técnica sputtering con magnetrón desbalanceado



3.3 Sustratos empleados

Para el presente estudio se recurrió a dos tipos de sustratos: silicio y acero inoxidable AISI 304. El silicio fue seleccionado porque hace fácil identificar mediante rayos X las estructuras cristalinas depositadas sobre este material, en la figura 3-2 se muestra el difractograma obtenido, obsérvese el único pico de intensidad bien definido y localizado. Adicionalmente como se requiere observar en corte transversal las multicapas, el silicio se puede cortar sin mayor dificultad.

Figura 3-2. Difractograma de rayos X del silicio usado como sustrato



El acero fue cortado en las siguientes medidas: 15x1.5 mm. Se sometió a un proceso de pulido de desbaste con lijas número 80, 120, 240, 400, 600, 1200 y 1500; finalmente, fueron llevadas hasta brillo espejo mediante el uso de un disco giratorio cubierto con un paño y empleando como abrasivo solución de alúmina.

Antes de llevar las probetas de acero a la cámara de vacío para ser recubiertas con las multicapas, se sometieron a una operación de limpieza y desengrase con acetona e isopropanol en ultrasonido durante cinco minutos en cada solución y secadas con aire comprimido.

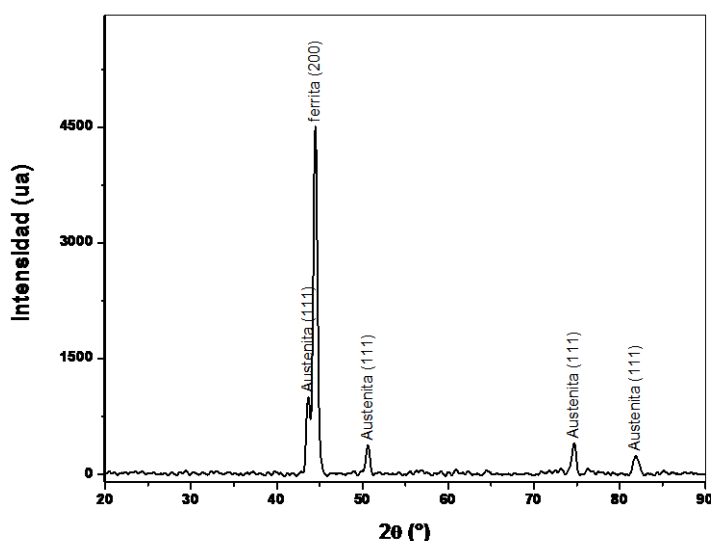
La composición nominal de este metal se presenta en la tabla 3-1.

Tabla 3-1: Composición nominal del acero inoxidable AISI 304 [90].

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Fe
%	0.08	2.00	0.045	0.03	1.00	18.00-20.00	8.00-10.50	Bal.

El espectro de rayos X del acero se puede apreciar en la figura 3-3.

Figura 3-3. Espectro de rayos X del acero AISI 304



3.3.1 Parámetros de depósito de multicapas

Las multicapas de NbN-Nb fueron depositadas con el sistema de UBM localizado en el laboratorio de Tratamientos Térmicos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

Dichos recubrimientos se obtuvieron utilizando un blanco de Nb (99,9%) de 10 cm de diámetro. Para generar el plasma se utilizó una presión de trabajo de 1×10^{-3} Pa, con el sustrato a temperatura ambiente, con una corriente de descarga de 345mA y una potencia de descarga de ~340W. Se utilizó un flujo de Ar de 9 sccm y de nitrógeno de 3 sccm. Todos los recubrimientos se depositaron con una distancia blanco-sustrato de 5cm. Además, se depositó una película de Nb entre el sustrato y el recubrimiento para mejorar la adherencia, dicha intercapa tenía un espesor de 100 nm.

Los recubrimientos fueron depositados simultáneamente sobre los aceros AISI 304 y silicio (100).

3.4 Depósito de las multicapas

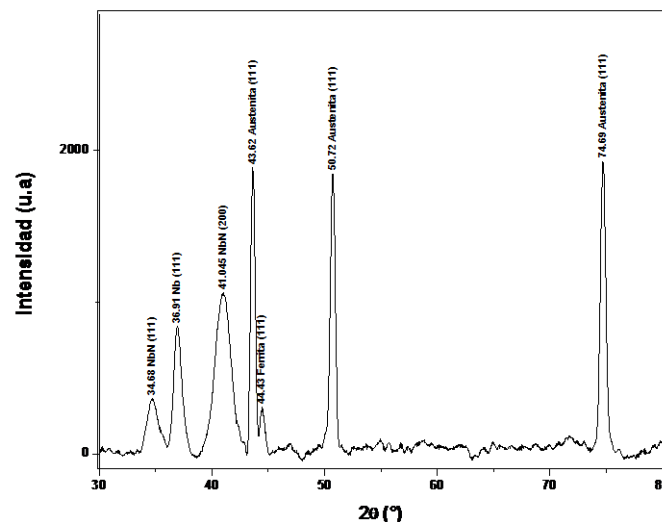
Para producir las multicapas, en primera instancia, se debió encontrar las condiciones adecuadas para producir nitruro de niobio en fase cristalina, para tal efecto se decidió tener dos variables (flujos del nitrógeno y de argón) mientras que los demás factores que intervienen en el proceso de depósito de películas delgadas (corriente, potencia, distancia al blanco-sustrato y grado del desbalanceo del magnetrón) se fijaron en los siguientes valores:

- Presión de vacío en la cámara: 1×10^{-3} Pa
- Corriente: 345 mA
- Potencia: 145 W
- Distancia al blanco: 5 cm

La razón para lo anterior es de índole práctico, porque al tener cinco variables tomaría más recursos y tiempo; mientras que dos variables demandan una menor cantidad de éstos. Adicionalmente el gas nitrógeno es el responsable de la formación del nitruro de niobio, por ende el proceso de depósito es más sensible.

Después de varios experimentos se encontró que con un flujo de 3 sccm de nitrógeno y 9 sccm de argón se producía una película de nitruro de niobio con fase cristalina, en la Figura 3-4 se puede apreciar el espectro de rayos X de la misma con los picos de intensidad identificados mediante la base de datos ICDD PDF2.

Figura 3-4. Difractograma de la película de NbN depositada sobre acero AISI 304.



La Figura 3-4 presenta el difractograma de una película de NbN, se evidencia la presencia de los planos (111) y (200) (PCPDF 01-088-2404) de la fase δ -NbN, cuya estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (FCC); estos resultados coinciden con los reportados por Olaya et al [4], Barshilia [22], Wen et al. [50] y Du Xin-Kang et al [51]. Al comparar las posiciones de los picos de intensidad de dichas fases con el patrón se observa que están situados a ángulos menores indicando que están sometidas a esfuerzos compresivos. La razón para que el nitruro de niobio se oriente preferencialmente en algunos planos puede explicarse en términos del modelo propuesto por Pelleg, quien postuló que la orientación preferencial de los nitruros metálicos es el resultado de un estado de mínima energía total, a su vez ésta es la

combinación entre la energía de superficie y la energía de deformación; la cuales puede relacionarse mediante la siguiente ecuación [52]:

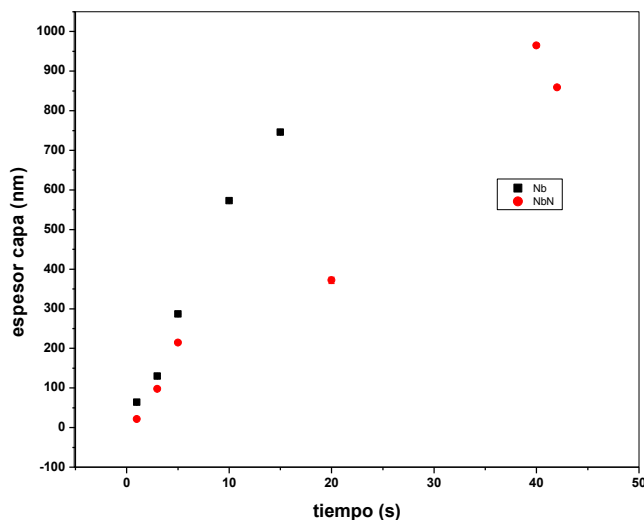
$$W_{hkl} = S_{hkl} + U_{hkl} \quad (3-1)$$

donde W_{hkl} es la energía total, S_{hkl} es la energía de superficie y U_{hkl} es la energía de deformación. S_{hkl} se genera como consecuencia de que los átomos en las capas más cercanas a la superficie están sin algunos de sus vecinos, lo cual genera un exceso de energía. Por su parte U_{hkl} está estrictamente relacionada con los esfuerzos internos que existen en las películas, los cuales a su vez están compuestos por los esfuerzos intrínsecos y los esfuerzos térmicos [52]. Por ejemplo para el TiN $S_{111} > S_{220} > S_{200}$ y $U_{200} > U_{220} > U_{111}$, de acuerdo al modelo de Pelleg, la orientación preferencial se determinará según la configuración de menor energía, la cual será determinada por una competencia entre las energías de superficie y de deformación, partiendo de la base de que los planos (200) tienen menor energía de superficie y los planos (111) poseen menor energía de deformación [52]. Es de esperarse que para el caso del NbN ocurra algo análogo con las energías de superficie y de deformación de los planos (111) y (200).

En la Figura 3-4 también aparece un pico del niobio orientado (111) y con estructura cristalina FCC, el cual fue indexado mediante la carta PCPDF 01-088-2330; la presencia de dicho pico obedece a la intercapa de este metal depositada. Al comparar la posición del pico de intensidad con el patrón se puede apreciar que está corrido hacia la izquierda, lo cual sirve para afirmar que el plano cristalino está sometido a esfuerzos compresivos. Los demás picos de intensidad (43,62°, 44,43°, 50,72° y 74,69°) corresponden al sustrato, esto de acuerdo con la carta PCPDF 00-033-0397.

Con las condiciones apropiadas para producir el NbN fue necesario determinar las tasas de depósito del nitruro de niobio y del niobio de modo que se pudiera producir películas de períodos determinados, para tal efecto se depositaron en forma separada una serie de películas de niobio y nitruro de niobio sobre sustratos de silicio, posteriormente se midió el espesor de éstas mediante perfilometría. El resultado de estas mediciones se puede apreciar en la Figura 3-5. Las tasas de depósito se calcularon mediante regresión lineal, los resultados fueron para el niobio fue de 35 nm/min y para el nitruro de niobio de 23 nm/min. (ver anexo 1)

Figura 3-5. Espesores de las películas de nitruro de niobio y niobio para distintos tiempos.



3.5 Caracterización electroquímica de los recubrimientos

3.5.1 Polarización potenciodinámica

Los ensayos de polarización se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, usando un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia, y uno de grafito como contra-electrodo; el área de exposición fue de 0.1 cm^2 , los barridos se llevaron a cabo a una velocidad de 1 mV/s con inmersión en el electrolito 3% de NaCl. El intervalo de potencial que se barrió fue desde $-0,200 \text{ mV}$ hasta 200 mV . Se obtuvieron velocidades y potenciales de corrosión mediante extrapolación de Tafel usando un potenciostato-galvanostato marca GAMRY Instruments; el análisis de resultados se llevó a cabo mediante el programa Echem Analyst. El equipo tiene una resolución de voltaje de 20 V y de corriente de 1 fA ; esta resolución es suficiente para las pruebas a realizar. El tiempo de inmersión antes de realizar la prueba fue de 45 minutos. Para cada recubrimiento se realizaron tres pruebas potenciodinámicas.

Los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) y de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) son determinados mediante el método de extrapolación Táfel usando el software Gamry Echem Analyst versión 5.3.

3.5.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los ensayos se realizaron en las siguientes condiciones:

- Una solución de NaCl al 3% y temperatura ambiente.
- Frecuencia inicial: 100 mHz
- Frecuencia final: 0.01 kHz

- Voltaje AC: 10 mV
- Área de la muestra expuesta a la solución: 0.79 cm²
- Las mediciones se realizaron después de 1, 24, 48, 72 y 168 horas de estar inmersa la muestra en la solución, a fin de evaluar el comportamiento a la corrosión de los diferentes recubrimientos.
- La solución de NaCl al 3% empleada para evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos se seleccionó revisando los antecedentes de otras investigaciones sobre NbN en mono y multicapas [2]

• Resistencia a la polarización

La resistencia a la polarización (R_p) mide una sucesión de resistencias reportadas como un solo valor de resistencia final. En los recubrimientos se obtuvo a partir de las curva potenciodinámicas por ajuste con el software Gamry Echem Analyst de manera que los cambios en la superficie de la muestra, causados por la misma prueba, fueron minimizados.

• Porosidad

La determinación de la porosidad total (P) de los recubrimientos se dificulta debido al pequeño tamaño de los defectos en los recubrimientos, por lo que se ha establecido fórmulas empíricas para determinar este parámetro, como lo es la ecuación propuesta por Matthews [37,38]

$$P = \frac{R_{ps}}{R_{pc}} * 10^{-\left|\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a}\right|} \quad (3-2)$$

donde R_{ps} es la resistencia a la polarización del sustrato de acero inoxidable AISI 304 sin recubrimiento alguno, R_{pc} es la resistencia a la polarización del recubrimiento, ΔE_{corr} es la diferencia entre el potencial de corrosión del recubrimiento y del sustrato, y β_a es la pendiente de Tafel anódica obtenida con la técnica de extrapolación Tafel.

3.5.3 Circuitos eléctricos equivalentes

Los datos EIS se analizaron por ajuste a un modelo de circuito eléctrico equivalente propuesto y constituido por capacitancias y resistencias, con el software Gamry Echem Analyst con el algoritmo del método no lineal de mínimos cuadrados basado en iteraciones.

3.6 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

3.6.1 Difracción de rayos X (XRD)

Para determinar la estructura cristalina se empleó un difractómetro tipo PW1710 con la línea K α del cobre (1,540998Å). Las mediciones se realizaron con una intensidad de corriente de 30 mA, una diferencia de potencial de 40 kV, y con un barrido de 30° a 90° (2 θ) configurado con un tiempo por paso de 0.50 s y un tamaño de paso de 0.020° (2 θ) en modo continuo, las medidas de DRX se realizaron en configuración geométrica Bragg-Brentano.

3.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de todos los recubrimientos, antes y después de los ensayos electroquímicos y la sección transversal de los recubrimientos cerámicos sobre sustratos de silicio, se observaron a través de SEM, con un equipo FEI QUANTA 200 en alto vacío y a un voltaje de 30kV.

3.6.3 Perfilometría

Para facilitar la medición del espesor de los recubrimientos, previo al depósito, se marcó el sustrato con marcador indeleble. Una vez realizado el depósito se retiró dicha marca con acetona obteniendo un escalón para medir el espesor en un perfilómetro DEKTAK 150 con repetibilidad de 6 Å. Las mediciones se realizaron con barrido de 600 µm, con duración de 30 s, aplicando una fuerza de 1 mg, con perfil de valles y crestas, y resolución de 0.067 µm/muestra.

3.6.4 Nanoindentación

La dureza de los recubrimientos se midió en un sistema de nanoindentación Nano-Hardness Tester CSM. Se empleó un indentador Berkovich, este se caracteriza por ser un indentador de diamante con una punta de forma piramidal de tres lados y base triangular, con un ángulo nominal de 65.3° entre las caras y la normal a la base, un ángulo de 76.9° entre las esquinas de las caras y la normal. El indentador opera como triángulos equiláteros y tiene un radio en la punta de 0.1 µm.

Las condiciones de aplicación de la carga fue:

- Máxima carga: 5 mN
- Velocidad de aproximación: 1.8 µm/min.
- Tasa carga: 0.01 mN/min.
- Tasa de descarga: 0.01 mN/min

Se hicieron, por lo menos, cinco mediciones en cada película con una carga de 0.5 mN, carga con la cual no se produce una penetración mayor al 25% del espesor del recubrimiento, de esta manera se evita la influencia del sustrato sobre la medición.

El método escogido para determinar la dureza fue el desarrollado por Oliver y Pharr, el cual expresa esta propiedad mecánica mediante la siguiente ecuación:

$$HD = \frac{F_{max}}{A h_c} \quad (3-3)$$

siendo h_c la profundidad de la huella y A el área proyectada de la huella a la profundidad h_c

3.6.5 Espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS)

Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un acelerador Van der Graff. Los proyectiles empleados para bombardear las muestras fueron protones de hidrógeno con una energía de 650 keV y un ángulo de incidencia de 22.5°.

Los espectros obtenidos luego fueron analizados mediante el aplicativo SIMNRA®, en esencia lo que se hace es una simulación cuyos datos de entrada son el número de

capas que compone la muestra, los elementos químicos que componen a cada una de ellas y el espesor de las mismas; el resultado es un espectro simulado, que es comparado con el real, lógicamente se busca que el error en la simulación sea lo más pequeño posible. El error al realizar las simulaciones de los espectros experimentales fue del 1%.

En razón a la limitada disponibilidad y la sensibilidad del equipo solo se presentan los resultados para las multicapas de 500 y 100 nm de período.

3.7 DISEÑO EXPERIMENTAL

- Tipo de experimento: factorial
- Unidades experimentales: probetas de acero AISI 304 cuyas dimensiones son 12 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor.
- Factores: período de la multicapa.
- Variables respuesta: corriente y potencial de corrosión

3.7.1 Cálculo de los límites (superior e inferior) y del número de repeticiones

De acuerdo con informaciones suministradas por los encargados del manejo del equipo de sputtering localizado en el Laboratorio de Tratamientos Térmicos de la Universidad Nacional de Colombia, el espesor mínimo de monocapa que es factible depositar es 10 nm, es decir, el valor mínimo de espesor de bicapa que es posible depositar es 20 nm. En relación con el espesor máximo de monocapa no habría ninguna limitante salvo la disponibilidad del tiempo del equipo, sin embargo es posible revisar las investigaciones llevadas a cabo sobre nitruros de niobio para darse una idea del espesor empleado. La Tabla 3-2 muestra un resumen de las principales. Al promediar los valores del espesor de capa usados por las investigaciones relacionadas el resultado es aproximadamente 2.7 μm y al redondearlo a una sola cifra da 3 μm ; este valor se considera adecuado por dos razones: primera, depositar una película de 3 μm requiere, según los encargados del equipo, un día de trabajo si a este se suma que se debe hacer multicapas el tiempo se alarga y dado la restricción en el uso del equipo no es factible hacer capas de espesores superiores al valor escogido. Segunda razón, un espesor de capa mayor a 3 μm implicaría depositar un número mayor de bicapas (por ejemplo si el espesor total de la capa fuese 4 μm y dado que el valor mínimo de bicapa es 20 nm, se debería depositar al menos 200 bicapas) lo cual ameritaría dedicar un tiempo de trabajo prolongado y como ya se explicó, existe una limitada disponibilidad de los equipos.

Tabla 3-2: Espesores de capas de nitrato de niobio utilizados en algunas investigaciones.

ESPESOR	SUSTRATO	PROPIEDAD	MÉTODO	FUENTE
2.3-3.5 μm	HSS	Resistencia a la corrosión	Sputtering magnetrón reactivo	[53]
2.5 μm	Acero inoxidable 440C	desgaste	Magnetron sputtering	[12]
3.3 μm (4 capas)	HSS	corrosión	Sputtering magnetrón	[14]
30-50 nm	Acero inoxidable	dureza	Sputtering magnetrón reactivo	[4]
3-5.8 μm	AISI M2	dureza	Sputtering magnetrón reactivo	[6]
1-1.9 μm	Silicio	dureza	Sputtering magnetrón reactivo	[5]
1.8 μm	Silicio, AISI M2	Corrosión, desgaste	Magnetron y magnetron desbalanceado	[7]

Con los valores de 1 μm y 20 nm se establecen los límites superior e inferior en los espesores de bicapa a depositar: 1000 nm y 20 nm, respectivamente, o expresando estos valores en términos de bicapas sería: 1 y 30, respectivamente.

Para definir la cantidad de bicapas es conveniente revisar las investigaciones hechas sobre la influencia del período de las multicapas en distintas propiedades, en la Tabla 3-3 se muestran las más relevantes. Como se aprecia, salvo uno, los demás estudios emplearon pocos valores de bicapas, esto desde el punto de vista estadístico no es muy bueno porque un número limitado tanto de observaciones como de resultados no da un buen sustento para hacer inferencias. Ahora bien, hacer un número grande de observaciones, aunque es deseable, requiere un acopio de recursos y de tiempo que esta investigación no puede tener, es por esto que se ha elegido doce niveles de bicapas.

Tabla 3-3. Espesores y cantidad de bicapas empleados en algunas investigaciones sobre multicapas

TIPO DE BICAPA	PERÍODO (nm)	NÚMERO DE BICAPAS	ESPESOR TOTAL (μm)	TÉCNICA	SUSTRATO	FUENTE
Cr/CrN	120, 70, 50, 21, 15, 11, 2, 8, 5, 5, 9, 4, 2, 9, 2, 1	10, 15, 20, 50, 66, 90, 100, 168, 250, 330, 500	1	R.F. magnetrón	Silicio	[39]
TiN/ZrN	8, 12, 16, 24, 32, 40, 48, 56	1	-	R.F. magnetrón	Silicio	[54]
Ti/TiN	350, 200, 100	8, 13, 40	2.8, 2.9, 4	Magnetron desbalanceado	Silicio, inoxidable	[55]
Ti/TiN	3000, 600, 300, 200, 150	1, 5, 10, 15, 20	3	D.C. magnetron sputtering	AISI 4140	[4]

La determinación de los siete niveles de las bicapas se hace en forma aleatoria teniendo como límites los ya encontrados (150 y 1), en la siguiente tabla se muestran los resultados así como los correspondientes períodos de multicapa

Tabla 3-4: Niveles del factor período de bicapa.

	1	2	3	4	5	6	7	8
número bicapas	1	2	5	7	10	15	20	30
período bicapa (nm)	1000	500	100	71	50	30	25	17

3.7.2 Número de réplicas

Para calcular este parámetro se recurre a la siguiente ecuación [56]:

$$n = \frac{Z^2 \sigma^2}{e^2} \quad (3-4)$$

Siendo (n) el número de repeticiones del experimento, (Z) el nivel de confiabilidad, (σ) la desviación estándar y (e) el error experimental.

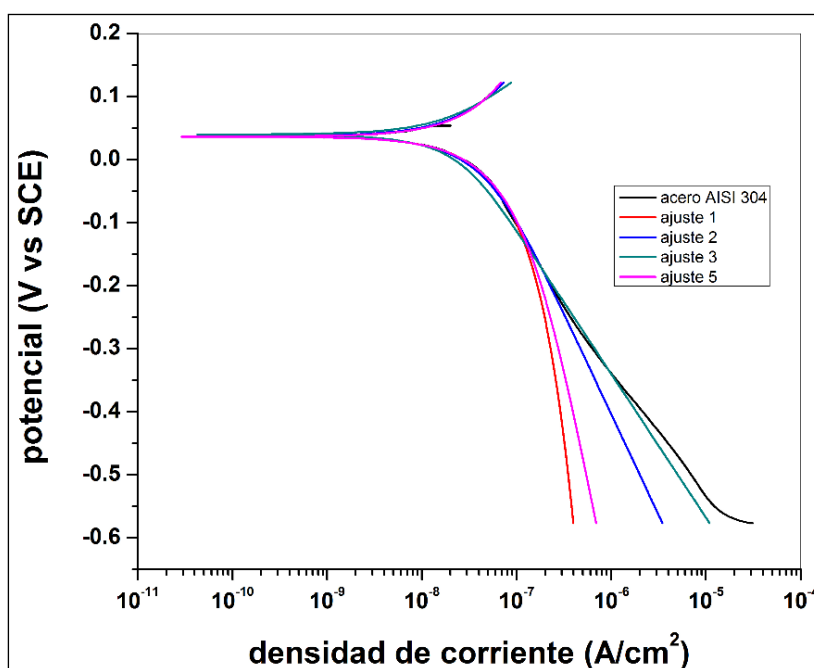
El valor de la desviación estándar se obtiene de una prueba piloto cuyos resultados son las curvas de polarización a partir de las cuales se determina la corriente de corrosión; las condiciones del experimento fueron:

Probeta: acero AISI 304 pulido al espejo con dimensiones 1.5 cm de diámetro y 1.5 mm espesor

- Cantidad probetas=10
- Área expuesta: 0.79 cm²
- Voltaje inicial:-0.3 V
- Voltaje final: 0.4 V
- Velocidad de medición: 0.5 mV/s
- Electrolito: agua destilada con NaCl con una concentración del 3%
- Electrodo de referencia: calomel
- Equipo de medición: Gamry REF 600-06060
- Temperatura: 20°C

Las cuatro curvas obtenidas se muestran en la Figura 3-6:

Figura 3-6. Curvas de densidad de corriente de corrosión obtenidas mediante el equipo Gamry.



Los resultados de la corriente de corrosión para las diez mediciones se presentan en la Tabla 3-4 junto con el cálculo de la desviación estándar.

Tabla 3-5: Resultados obtenidos de las mediciones de la corriente de corrosión

	MEDICIÓN										Desviación estándar (σ)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$i_{corr}(nA/cm^2)$	66,76	66,67	66,72	66,75	66,71	66,75	66,64	66,68	66,69	66,73	0,0375

Para calcular el número de repeticiones los valores de $Z=1.96$ (que da una confiabilidad del 95%, que ha sido obtenido de una tabla de distribución normal) y $e=0.05$ (error experimental de 5%)

Con estos valores y el de la desviación estándar obtenido de la tabla anterior, el número de repeticiones es 2,39 que se aproxima a 2.

3.7.3 Fuentes de error experimental

Debido a factores que no pueden ser controlados por el experimentador, para esta investigación las posibles fuentes de error son:

- Variación de la temperatura ambiente durante la experimentación.
- Errores instrumentales
- Variación en los procesos de obtención de los recubrimientos

3.7.4 Análisis Anova

El análisis de varianza se deriva de la partición de la variabilidad total en las partes que la componen. ANOVA establece que la variabilidad total en los datos, medida por la suma de cuadrados total, puede ser dividida en una suma de cuadrados de la diferencia entre los promedios de los tratamientos y el gran promedio total más una suma de cuadrados de la diferencia de las observaciones entre tratamientos del promedio del tratamiento. Anova, nos da la herramienta para distinguir si un factor afecta la respuesta en promedio. [57]

Presunciones de anova:

- Los errores o residuales son independientes y distribuidos de manera normal o gaussiana, con promedio equivalente a 0 y varianza constante. Si su promedio no fuese 0, el modelo estaría subestimando o sobreestimando.
- Anova presume que todas las varianzas de los niveles del factor son iguales y toma un solo cálculo de varianza llamado S^2_{pooled} o varianza conjunta.

Como la presente investigación consiste en analizar un solo factor (período de la multicapa) evaluado en diferentes niveles, por lo tanto se comparan las medias de la respuesta en cada uno de esos niveles y se establece si hay diferencia entre ellas.

El modelo correspondiente a este experimento está dado por la ecuación:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \quad (3-5)$$

Donde μ es un parámetro común para todos los tratamientos llamado la media general, τ representa el efecto del tratamiento i y ε_{ij} corresponde al error que incorpora todas las fuentes de variabilidad en el experimento.

Con el desarrollo experimental de evaluación de la resistencia a la corrosión de las multicapas de NbN-Nb depositadas por sputtering con magnetrón desbalanceado, UBM, se pretende confirmar o desvirtuar la siguiente hipótesis para correlacionar la influencia que tiene el valor del período de bicapa en los resultados obtenidos.

H_0 : El período no afecta la resistencia a la corrosión de las multicapas nanométricas de NbNNb depositadas sobre acero AISI 304 mediante UBM, se valida si el valor F es menor o igual a $F_{\text{crítico}}$ para un nivel de confianza de 99 %.

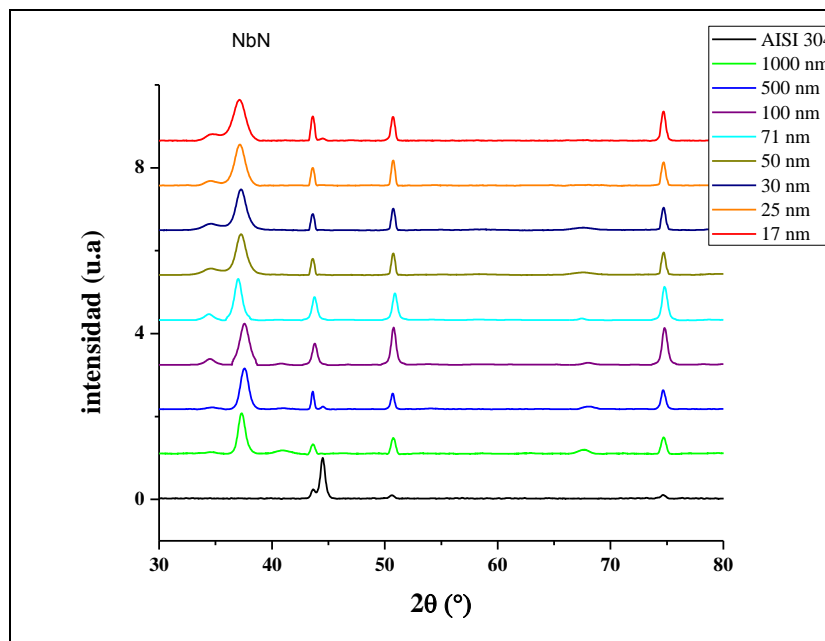
H_1 : El período afecta la resistencia a la corrosión de las multicapas nanométricas de NbN-Nb depositadas sobre el acero AISI 304 mediante UBM, se valida si el valor F es mayor $F_{\text{crítico}}$ con un nivel de confianza de 99 %.

4. Resultados y Discusión

4.1 CARACTERIZACIÓN XRD

En la Figura 4-1 se muestran los espectros XRD para cada uno de los períodos de las multicapas depositadas, la identificación de picos se realizó con la ayuda del aplicativo X-Pert .

Figura 4-1. Espectro de rayos X para las multicapas de NbN



En las películas aparecen tres planos cristalinos (111), (200) y (211) del nitruro de niobio en fase δ -NbN, pero los picos de intensidad de éstos no aparecen en todos los espectros de las multicapas. Los dos primeros ya habían sido identificados cuando se depositó la capa de nitruro de niobio mientras que el (211) solo aparece cuando se depositaron multicapas con períodos de 1000 nm a 30 nm, su indexación se hizo mediante la carta 00-043-1421. Además, se puede apreciar que los picos de intensidad del plano (111) van aumentando a medida que el período de las multicapas decrece sugiriendo que éste el preferencial. La orientación preferencial del plano (111) posiblemente está relacionada con que las multicapas crecerán en aquellos planos donde la energía total sea mínima, recuérdese que esta energía es la sumatoria de las energías superficiales y de deformación, luego se establecerá una especie de competencia entre los distintos planos y solo aquel que posea mínimos valores de las citadas energía crecerá y se convertirá en el plano preferencial [52,63]

También aparece en la Figura 4-1 un pico correspondiente al niobio orientado en plano cristalino (111) que permanece tanto para períodos de bicapa grandes como pequeños. La presencia de dicho pico se debe a la intercapa de Nb depositada para mejorar la adherencia de las multicapas. Los demás picos corresponden a las fases ferrita y austenita del sustrato de acero AISI 304 orientadas en el plano (111) (PDF-01-088-2330).

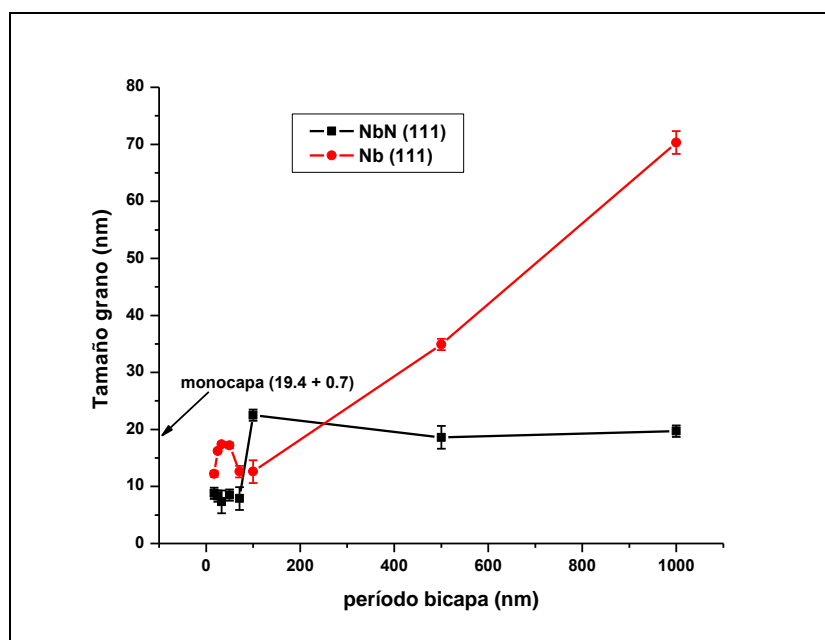
Los picos de intensidad del NbN y del Nb muestran corrimientos a ángulos menores respecto del patrón, lo que significa que las capas están sometidas a esfuerzos de compresión. Este fenómeno es típico en las películas depositadas mediante sputtering

[22]; al analizar con mayor detenimiento el valor de dicha desviación se encuentra que cuando el período de bicapa disminuye de 1000 a 50 nm el corrimiento crece, luego experimenta una disminución para períodos de 30 a 17 nm, este comportamiento sugiere una posible evolución de los esfuerzos compresivos en función del período de las multicapas [53].

4.1.1 Cálculo del tamaño de grano

La Figura 4-2 presenta los resultados del cálculo del tamaño de grano mediante la fórmula de Debye-Scherrer tanto para el nitrato de niobio como para el niobio en sus planos preferenciales.

Figura 4-2. Variación del tamaño de grano con el período de la multicapa



El análisis de la figura anterior indica que el período de las multicapas de NbN influye en el tamaño de grano tanto del NbN como del Nb. Para el nitrato de niobio se aprecia que el tamaño de grano presenta dos comportamientos, desde 17 nm hasta 50 nm, el tamaño de grano no muestra una variación significativa, a partir de 71 nm el tamaño de grano experimenta un crecimiento, pasando de 10nm a 22nm . En la misma Figura 4-2 se ve que la variación del tamaño de grano del niobio en función del período de bicapa muestra una tendencia general hacia el incremento, sin embargo, para períodos entre 17 nm y 71 nm, el tamaño de grano tiene un pico de 18 nm (período de 30 nm) y luego disminuye hacia un valor de 12 nm, a partir de este valor presenta un incremento muy pronunciado hasta alcanzar 70 nm.

Como fue descrito en el marco teórico los procesos de nucleación y crecimiento gobiernan el desarrollo de los granos de un recubrimiento depositado mediante PVD. Cuando se está depositando una capa de niobio la nucleación de los granos se ve detenida por la deposición de la capa subsiguiente de NbN, lo cual limita el crecimiento y tamaño de los granos de niobio. Cuando se está depositando una capa de Nb de espesor considerable, el tiempo para hacerlo es mayor y por ende el tamaño de grano resultante es grande.

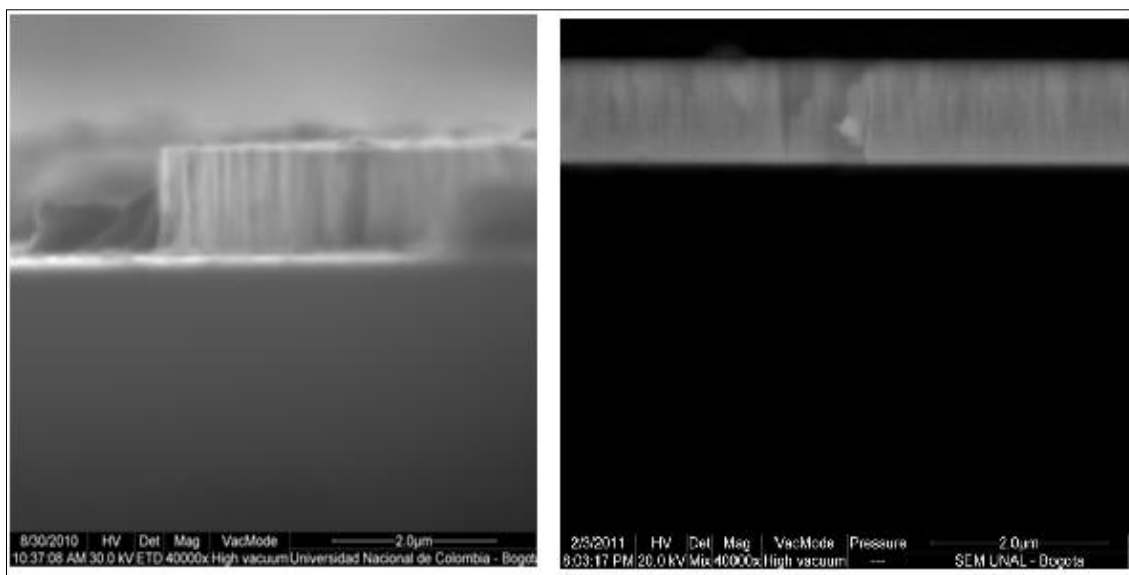
El aumento en el tamaño de grano del NbN con el período de bicapa puede atribuirse al siguiente fenómeno: en la formación de una multicapa de NbN/Nb una capa de

nitruro de niobio es depositada sobre otra de niobio, es decir, ésta se convierte en una especie de plantilla para el crecimiento de la capa de NbN, luego si el tamaño de grano de la capa de niobio es grande, se propiciará el crecimiento de granos grandes en la capa de nitruro de niobio [53].

4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 4-3 muestra dos cortes transversales realizados a una monocapa de nitruro de niobio depositada sobre un sustrato de silicio. Se observa que en las muestras una estructura densa, compacta y sin defectos visibles, adicionalmente se evidencia microestructura columnar, que probablemente corresponde a la denominada zona 2 del modelo de MD expuesto en el numeral 2.1.1. Este tipo de estructura se forma debido al bombardeo intenso de partículas energéticas (iones y neutras) que son generadas al interior del plasma, dichas partículas incrementan la movilidad superficial de los átomos absorbidos en la capa en crecimiento, logrando así una disminución significativa de la cantidad de defectos en el recubrimiento [58].

Figura 4-3: Cortes transversales de la monocapa de nitruro de niobio observados mediante SEM a 40000X.



Las figuras 4-4 y 4-5 presentan micrografías tomadas a cortes transversales de distintas multicapas. Estos resultados comprueban la obtención de la estructura en forma de multicapa en donde las franjas claras corresponden a las capas de niobio mientras que las bandas oscuras representan el nitruro de niobio. En todos los recubrimientos se depositó una capa inicial de niobio cuyo espesor fue de ~ 100 nm, esta intercapa mejora la adhesión del recubrimiento [14,22], la cual se puede observar bien en la figura 4-4 (b). Aunque la resolución de las imágenes no permite distinguir si las capas individuales presentan una estructura columnar, es de esperarse que ésta se interrumpa con las interfaces a medida que el período de las multicapas se reduzca, lo cual incidirá en el tamaño de grano.

La figura 4-4 (a) presenta la imagen SEM de una multicapa de período 1000 nm, la interface entre ambas capas es lineal y bien definida. Para las demás multicapas mostradas en las figuras 4-4 (b) y 4-5 la baja resolución de las imágenes tomadas no

permite afirmar si las interfaces entre las capas individuales de nitruro de niobio y niobio están bien delimitadas.

Figura 4-4: Sección transversal de una bicapa (a) y de 2 bicapas (b), ambas de nitruro de niobio-niobio

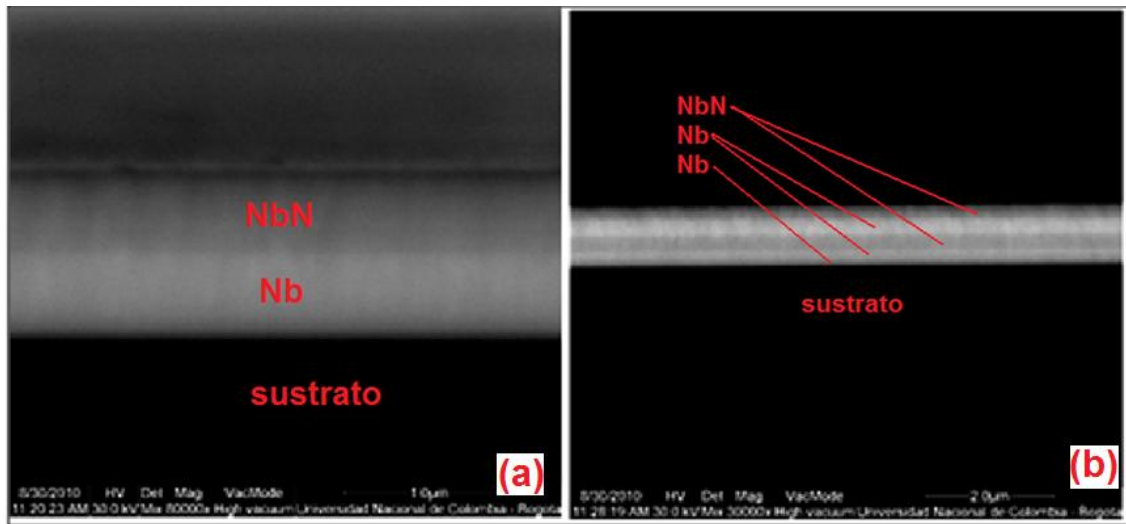
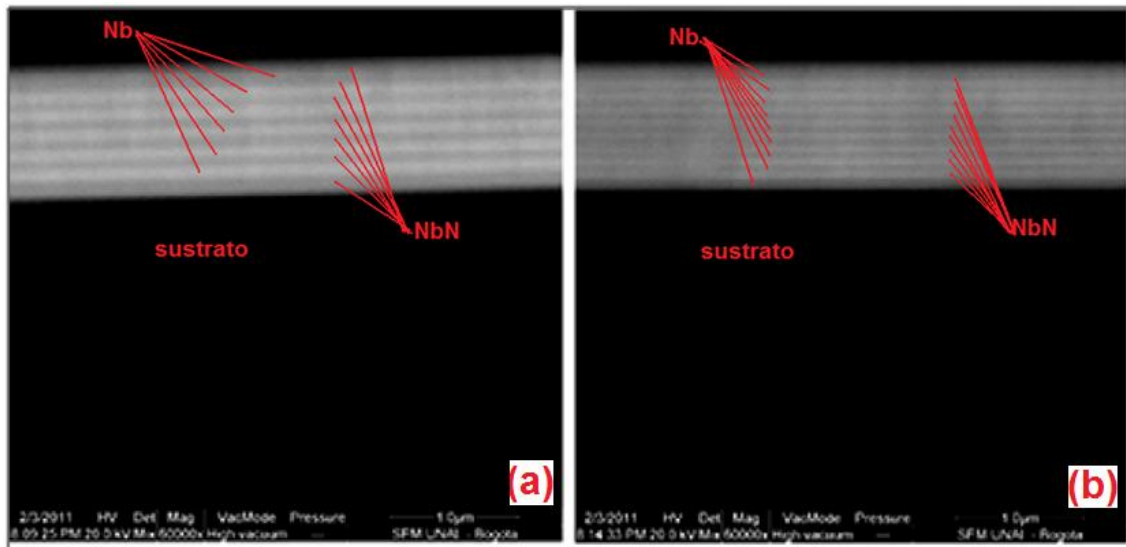


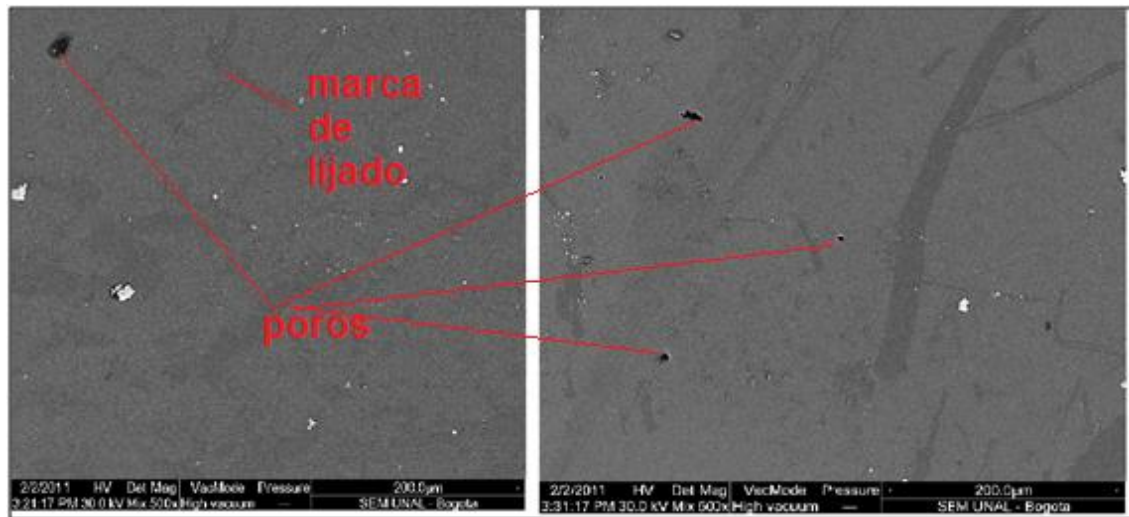
Figura 4-5: Corte transversal de las multicapas con períodos 100 nm (a) y 50 nm (b)



En todas las figuras se constata que las capas son casi paralelas al sustrato (baja sinuosidad de superred) este tipo de estructura resulta de un intenso bombardeo iónico acaecido en el crecimiento del recubrimiento que causa movilidad atómica [23].

La Figura 4-6 muestra la caracterización superficial de dos multicapas, se aprecia una superficie con porosidad de tamaño variado e incluso algunos surcos dejados por el proceso de lijado del sustrato. Según el modelo de Thorton y Messier las películas con mayor bombardeo presentan una superficie más lisa, de tamaño de grano menor y una reducida porosidad [50].

Figura 4-6: Micrografías de la superficie de multicapas de NbN/Nb de período 17 nm (izq.) y 71 nm (der).



4.2.1 Espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS)

La Figura 4-7 muestra el espectro RBS experimental y su simulación mediante el aplicativo SIMNRA de la multicapa cuyo período es 500 nm, adicionalmente se ha colocado los espectros individuales de los elementos que componen el recubrimiento. En primer término se aprecia un buen ajuste entre de la curva simulada y el espectro medido, esto se debe a que en su cálculo el error fue del 0.001, además se asumió que la multicapa en mención estaba compuesta de cuatro capas, una primera más extensa de NbN, otra de niobio, una tercera también compuesta del mismo elemento pero de menor espesor y la última capa correspondiente al sustrato de silicio (obsérvese la figura insertada que esquematizada las capas mencionadas). En relación con los elementos químicos presentes en la multicapa es pertinente mencionar que también se incluyó el oxígeno aparte de los elementos constituyentes de las multicapas (Nb y N) y su sustrato (Si); esta adición obedece a que ese elemento químico puede aparecer en los recubrimientos formando óxidos u oxinitruros de niobio, estos compuestos se forman cuando la películas se exponen al aire. [12, 17,59]

Entrando en detalle en el análisis de los espectros se puede apreciar dos zonas, una primera situada a la derecha formada por dos picos parcialmente traslapados y otra región con forma de meseta que corresponde al sustrato. Según los resultados de la simulación los picos corresponden mayoritariamente al niobio presente en las tres primeras capas, este hecho queda demostrado en el espectro individual del citado elemento químico que representa la mayor del espectro total; también se observan los picos del nitrógeno y del niobio pero son apenas visibles en la gráfica. Esta diferencia se debe a que en la técnica RBS los elementos químicos con mayor masa atómica muestran señales más pronunciadas que los de menor masa, en el caso de las multicapas de NbN/Nb el niobio es el más pesado (92.9064 g/mol) seguido por el silicio (28,086 g/mol) mientras que el nitrógeno es el más liviano (14.0067 g/mol). Ahora bien, se hizo mención de dos picos cuando en realidad deberían mostrarse tres para igual cantidad de capas en las cuales el niobio está presente, esto se puede deber a las siguientes razones:

- La sensibilidad del equipo con el cual se obtuvo el espectro no permite resolver los picos por separado.
- El espesor de las capas incide en el ancho de los picos, cuanto más gruesa la capa, el ancho del pico aumentará.
- Por tratarse del mismo elemento químico, los canales en los cuales se detectan las partículas retrodispersadas por los átomos de niobio están muy próximos entre sí. De ahí que los picos del niobio en la primera y segunda capas estén muy próximos entre sí.

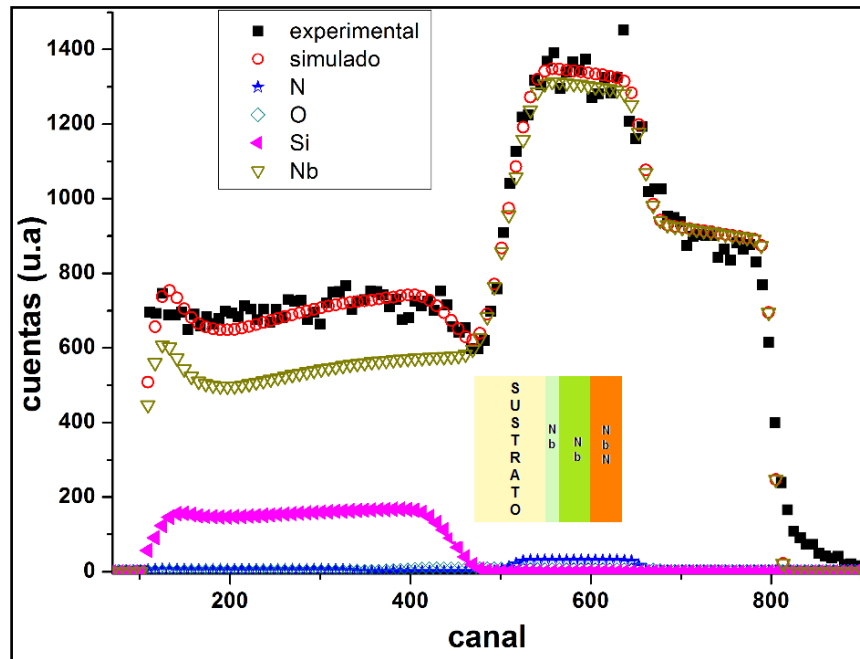
La técnica RBS también permite cuantificar los elementos químicos presentes en un recubrimiento, en la Tabla 4-1 se resumen tanto los resultados de este análisis como el cálculo de la densidad superficial para cada una de las capas individuales que componen las multicapas de 500 nm y 100 nm de período. Un primer análisis de las cifras presentadas para el primer recubrimiento permite concluir lo siguiente:

- Como se esperaba la mayoría de la composición elemental de la multicapa la constituye el niobio y el nitrógeno, se obtiene una pequeña fracción, entre un 1 y 5%, de oxígeno.
- La relación Nb:N es 0.83, aunque de este resultado no se puede afirmar que estos elementos formen el nitruro de niobio (NbN) si muestra que la concentración de dichos elementos químicos es muy equilibrada, adicionalmente es posible compararla con los resultados hechos por otros investigadores, así por ejemplo Zhitomirsky et al.[10] obtuvieron el mismo valor para la fase δ del nitruro de niobio mientras que para Havey et al. [12] dicho cociente alcanzó su máximo en 0.61 y por su parte Wen et al.[41] lograron 0.98.
- La capa de niobio depositada entre el recubrimiento y el sustrato (capa 3) presenta un importante contenido de silicio, lo que significa que algunos átomos de este elemento químico se difundieron desde el sustrato hacia la capa de niobio.
- En consonancia con la anterior afirmación obsérvese que la capa 4, la cual representa el sustrato de silicio, contiene cantidades apreciables de niobio y nitrógeno, esto significa que algunos átomos de estos elementos químicos penetraron el sustrato.

Tabla 4-1: Concentración elemental y densidad superficial de las multicapas de 500 nm y 100 nm de período.

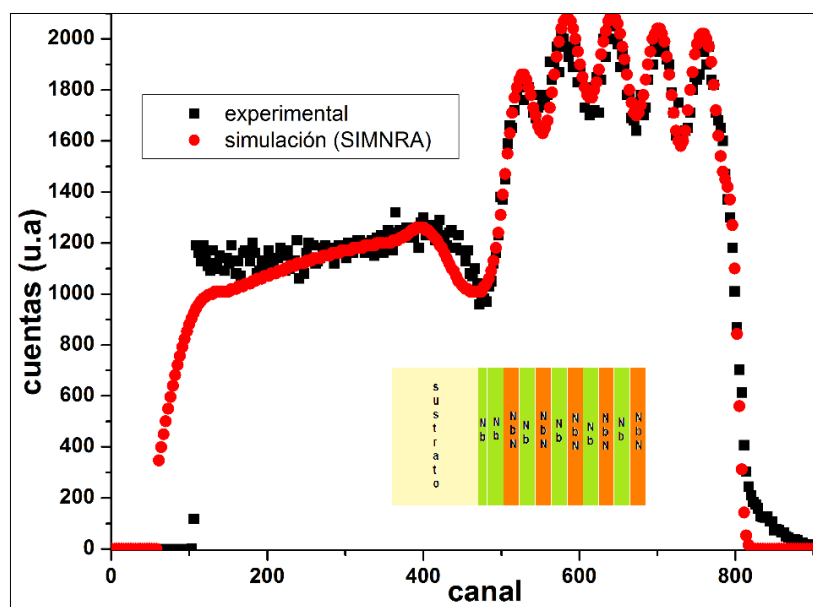
Período (nm)	Capa	Concentración				Densidad superficial (10^{15} atm/cm ²)
		Nb	N	O	Si	
500	1	0.431	0.521	0.048		6229.77
	2	0.895		0.105		3422.20
	3	0.517			0.483	98.23
	4	0.257	0.085		0.658	13192.66
100	1	0.447	0.542	0.011		1300.87
	2	0.991		0.009		956.54
	3	0.476	0.524			974.87
	4	0.989		0.011		859.17
	5	0.486	0.481	0.033		910.64
	6	0.989		0.011		867.07
	7	0.466	0.492	0.042		950.07
	8	0.980		0.020		952.04
	9	0.487	0.471	0.042		936.77
	10	0.800	0.200			859.48
	11	0.987		0.013		28.99
	12		0.270	0.021	0.709	11362112.64

Figura 4-7. Espectro RBS y su simulación mediante SIMNRA para una multicapa de NbN/Nb con período 500 nm



La Figura 4-8 muestra los espectros experimental y simulado para una multicapa con un período de 100 nm, tal como se muestra el ajuste mediante el aplicativo SIMNRA es muy bueno, para lograr esto se estableció una estructura consistente en 5 bicapas (NbN+Nb), una capa adicional de niobio y el sustrato, adicionalmente el error de ajuste fue 0.001. Los espectros muestran una estructura de valles y picos, que se relaciona a recubrimientos depositados como multicapas o superredes y confirma la periodicidad con la cual fueron hechas sus capas; por otra parte los resultados de la simulación permiten afirmar que el elemento químico que mayor contribución tiene en el espectro es el niobio, por ser el de mayor masa atómica.

Figura 4-8. Espectros RBS experimental y simulado de una multicapa de NbN/Nb con un período de 100 nm.

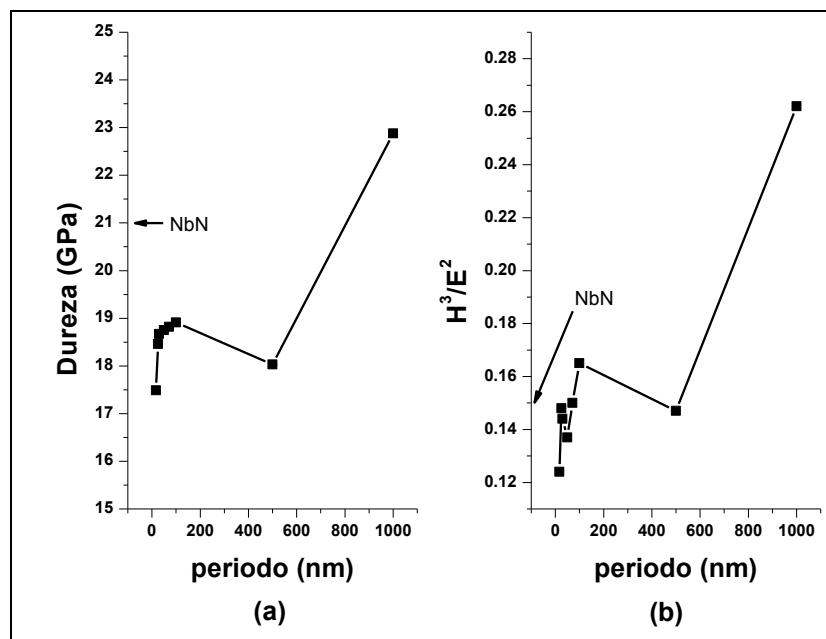


Ahora bien, la aparición de picos y valles en el espectro obedece a que el niobio presente en todas las capas del recubrimiento genera a su vez picos que se traslapan entre sí debido a que la energía de detección de dicho elemento químico tiene un margen estrecho o dicho de otra forma los canales de energía para el niobio están muy próximos. Por ejemplo, el niobio detectado en la capa 1 tendrá una energía de retrodispersión muy cercana en valor al niobio presente en la capa 2, luego los picos estarán muy cerca entre sí, creando un traslape y formando así picos y valles [60]. Al comparar las figuras 4-7 y 4-8 se encuentra que el rango de canales en donde se detecta el niobio es el mismo (500-800), lo cual reafirma lo expuesto en el párrafo anterior. En cuanto a la concentración de elementos que se muestra en la Tabla 4-1, se nota la presencia de oxígeno en la mayoría de capas excepto la 3 y la 10, aunque el porcentaje detectado de dicho elemento químico no supera el 4%. La relación N:Nb de las distintas capas, en general, fue más elevada en comparación con la multicapa de período 500 nm, en el caso de las capas 5 y 9, la proporción N:Nb estuvo alrededor de 1, lo que indicaría que la estequiometría estaría cercana a la del nitruro de niobio NbN.

4.2.2 Nanoindentación

La Figura 4-9 (a) muestra la variación de la nanodureza en función del período de las multicapas de NbN/Nb, se observa que el máximo valor (22.88 GPa) de dicha propiedad se alcanza con una multicapa cuyo período es 1000 nm, a partir de ese punto experimenta un descenso marcado para luego aumentar a 18.91 GPa (período 100 nm), a partir desde este punto la dureza experimenta una segunda disminución que culmina con el valor mínimo de la dureza (17.7 GPa) cuando el período es 17 nm. En la citada figura también se muestra mediante una línea horizontal la nanodureza de una capa de nitruro de niobio, dicha mediación alcanzó los 21.34 GPa. Este valor es cercano al informado por Benkahoul [12] y Sandu [14] quienes reportaron una dureza 25 GPa para una película de NbN, en ambas investigaciones los recubrimientos se depositaron mediante sputtering magnetrón reactivo.

Figura 4-9. (a) Variación de la nanodureza de las multicapas de NbN/Nb en función del período. (b) H^3/E^2 de las multicapas de NbN/Nb en función del período de bicapa.



Como se puede evidenciar el período ejerce influencia sobre la nanodureza de las multicapas, pero no como lo prevé la relación de Hall-Petch, incluso la mayoría de los resultados están por debajo de la dureza medida para el nitruro de niobio; lo cual muestra que a diferencia de otras [35,49,61] la nanodureza en las multicapas de NbN/Nb no se ve incrementada por efecto de la disminución su período; esto obliga a buscar otros factores que expliquen el comportamiento de dicha propiedad mecánica.

Para Romero et al. [62] la nanodureza de los recubrimientos disminuye cuando los esfuerzos cambian de compresión a tensión. Según lo manifestado en el numeral 4.1 el corrimiento de los picos en el difractograma permite inferir la presencia de esfuerzos compresivos únicamente, por lo tanto éstos no son el factor determinante para el descenso de la nanodureza.

Zhao et al. [63] encontraron que la diferencia en el valor del módulo elástico de los materiales constituyentes de las capas causa un descenso en la nanodureza, es decir, las capas cuyo módulo elástico es bajo no son capaces de resistir la generación y crecimiento de grietas y por ende la nanodureza de todo el recubrimiento se ve afectada negativamente. En el caso de las multicapas de NbN/Nb la medición del módulo de elasticidad del nitruro de niobio resultó en el rango de 199 a 200 GPa, mientras que el niobio tiene un módulo de elasticidad según Savisalo [64] entre 170 y 200 GPa; estos resultados demuestran que no hay diferencia apreciable en los módulos de elasticidad y por ende, ese factor tampoco es el determinante para la disminución de la dureza. Al comparar la dureza de la capa de NbN y las multicapas se observa que, salvo la multicapa con período 1000 nm, éstas resultaron más blandas.

Un último factor determinante en la dureza de las multicapas lo constituye su microestructura, cuando el grosor de las capas individuales es pequeño la difusión de los átomos hace que la interface entre las mismas no esté muy bien definida, por ende la composición muestra un gradiente, estos fenómenos permiten que las dislocaciones se propaguen entre las capas logrando que dureza disminuya [34,65-66].

De lo anterior puede concluirse que el grosor de la interface es crítico para definir si influye o no en la nanodureza de las multicapas; de acuerdo a otras investigaciones [34,62-63] el grosor valor promedio de la interface es 4 nm; esta cifra al ser comparada con los espesores de las capas individuales de las multicapas de NbN/Nb adquiere mayor significancia cuanto más se reduce el período de la bicapa. En una multicapa de 500 nm de período la interface equivaldría a un 1.6% del grosor de las capas individuales, mientras que para una multicapa de 50 nm de período la interface significaría un 16% del espesor y para una multicapa de 17 nm de período, la interface ocuparía un 47% del grosor de las capas individuales. La comparación de estos guarismos muestra que la difusión entre las capas sería considerable lo que a su vez repercutiría negativamente en la nanodureza de la citada multicapa.

Estos últimos resultados indican que las interfaces poco definidas posiblemente son el factor fundamental para que la nanodureza de las multicapas de NbN/Nb decrezca con la disminución de su período de bicapa.

La Tabla 4-2 presenta una relación de algunos recubrimientos en forma de multicapa depositados a través de una variedad de técnicas a los cuales se les hizo medición de la dureza; al comparar estos resultados con los obtenidos en las multicapas de Nb/NbN se concluye que ocho de ellos son más duros, pero solo tres de éstos recubrimientos mostraron una nanodureza muy superior; el resto de las multicapas listadas exhiben una dureza cercana e incluso por debajo de las multicapas de nitruro de niobio-niobio. Esto último muestra las bondades no solo de los materiales

depositados sino también de la técnica UMB que permite depositar recubrimientos duros.

Tabla 4-2: Listado de las distintas multicapas depositadas mediante diferentes procesos con su respectiva medición de nanodureza

Tipo multicapa	Método de deposición	Nanodureza máxima [GPa]	Referencia
Ti/TiN	Arc ion plating	43	59
Ti/TiN	Magnetron sputtering	23	61
Cr/CrN	Laser ablation	23	34
TiN/TaN	Magnetron sputtering	31	32
CrN/W ₂ N	Close field UMB	29.2	67
TiN/AlTiN	Cathodic arc evaporation	55	68
TiN/W	Direct ion beam sputtering	24	69
Cr/CrC	R.f sputtering	19.5	70
Ti/TiN	Reactive D.C magnetron sputtering	25.5	71

La Figura 4-9 (b) muestra la variación del parámetro H^3/E^2 en función del período de bicapa. Se puede observar como el valor de dicha relación decrece a medida que el período de bicapa hace lo propio, por lo tanto las multicapas de períodos pequeños poseen una resistencia a la deformación plástica mucho menor que la multicapa cuyo período es 1000 nm. Según lo reportado por Zhao et al. [49] y Caicedo et. [70] el aumento en la resistencia a la deformación plástica de las multicapas se debe a la reducción del tamaño de grano, incremento en la densidad del recubrimiento y dureza. De acuerdo con los resultados previos, la dureza mostró una disminución con el período de bicapa, luego posiblemente la disminución en la dureza posiblemente sea el factor más importante para que H^3/E^2 decrezca con el período de las multicapas.

Por último se presenta en la Tabla 4-3 los resultados para el parámetro H^3/E^2 de distintos recubrimientos en forma de multicapa, al compararlos con los resultados obtenidos por las multicapas de NbN/Nb se puede afirmar que su resistencia a la deformación plástica es muy similar salvo los primeros en la lista, luego esto permite pensar que estos recubrimientos pueden ser aplicados en ambientes severos de deformación plástica como por ejemplo las herramientas de corte.

Tabla 4-3: Relación de los cálculos del parámetro H^3/E^2 para una serie de multicapas

Multicapa	H^3/E^2	Referencia
CrN/CrN	0.4-0.61	72
CrN/Cu	0.016-0.051	
CrN/CN	0.17-0.56	
TiN/Ti	0.081-0.231	49
CrN y AlN	0.256-0.481	73
TiCN/TiNbCN	0.176-0.455	74

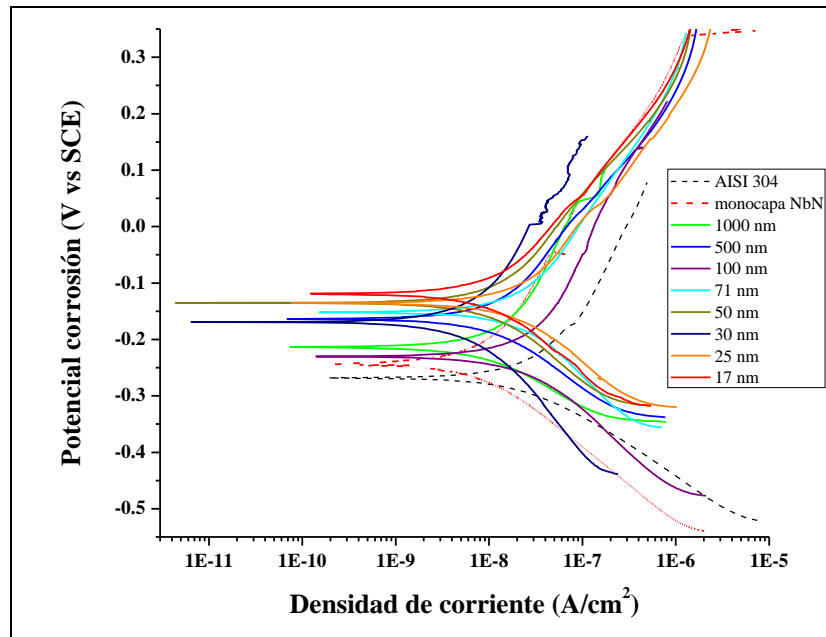
4.3 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

4.3.1 Polarización potenciodinámica

La Figura 4-10 presenta los resultados de polarización potenciodinámica pertenecientes a las multicapas de NbN/Nb, también se ha incluido la curva del acero AISI 304. Se puede apreciar que todas las curvas que representan a las multicapas se encuentran encima de la correspondiente al acero AISI 304 indicando que el potencial de corrosión de éstas es más positivo y por lo tanto que existe una menor tendencia a

sufrir corrosión en medio salino. Igualmente se observa que dichas curvas están desplazadas hacia la izquierda lo cual permite inferir que la densidad corriente de corrosión es menor en las multicapas respecto del sustrato.

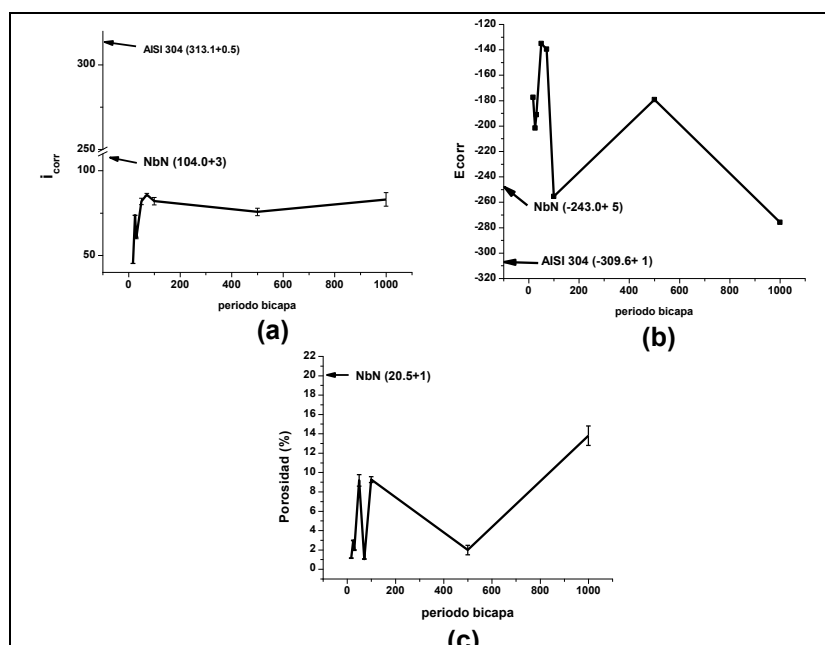
Figura 4-10. Curvas potenciodinámicas para las distintas multicapas, a modo de comparación se han trazado las curvas del acero AISI 304 y de la monocapa de NbN



La Figura 4-11(a) muestra que el período de bicapa ejerce influencia sobre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) de las multicapas. Cuando el valor del período disminuye, i_{corr} decrece, es decir, las multicapas de períodos menores presentaron valores de corriente de corrosión bajos; estos menores valores de la densidad de corriente de corrosión sugieren que la microestructura de las multicapas es densa, homogénea y con granos finos producto del intenso bombardeo de iones durante la deposición del recubrimiento [54,75]. Por ejemplo es de resaltar la multicapa con un período de 17 nm obtuvo un valor de i_{corr} aproximadamente 7 veces más bajo que el del acero AISI 304.

La figura Figura 4-11 (b) presenta la variación del potencial de corrosión (E_{corr}) con el período de bicapa. En general se observa que cuando el período disminuye el voltaje de corrosión tiende hacia valores menos negativos, esto reafirma la aseveración hecha en un párrafo anterior sobre la protección que ofrecen las multicapas contra la corrosión provocada por la solución salina. En la misma gráfica se indica el voltaje de corrosión del acero AISI 304 (-309 mV), si se compara este valor con los resultados de las multicapas, se concluye que todos los recubrimientos lograron un E_{corr} menos negativo que el del acero.

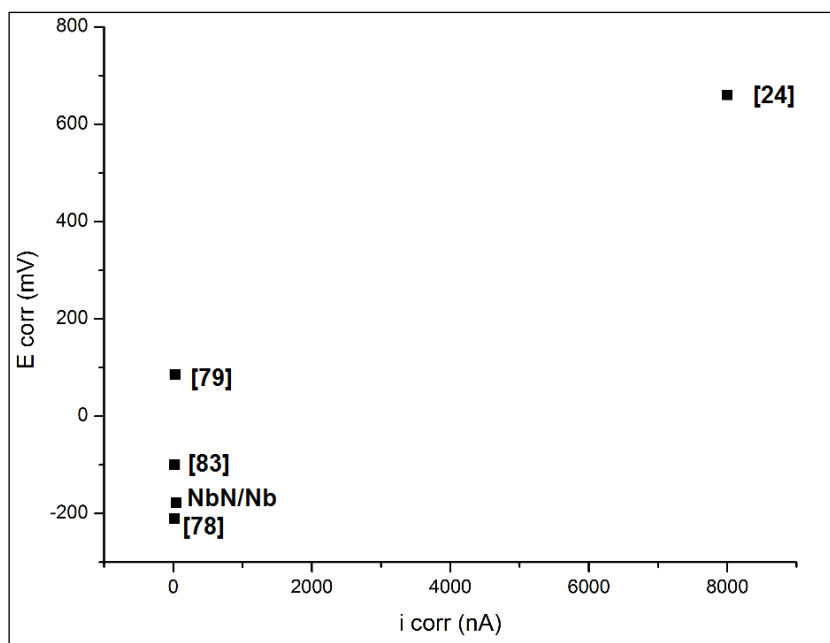
Figura 4-11. Comportamiento de la corriente de corrosión(i_{corr}) (a), potencial de corrosión(E_{corr}) (b) y porosidad con la variación del período de bicapa (c).



La Figura 4-11(c) presenta el índice de porosidad para cada una de las multicapas en función del período de bicapa. Como se puede apreciar existe una tendencia de disminuir el porcentaje de porosidad cuando el período de bicapa decrece; una porosidad baja puede explicarse como la consecuencia de una resistencia a la polarización elevada combinada con un potencial de corrosión más noble, estos eventos mejoran la protección contra la corrosión al dificultar el acceso del electrolito al sustrato [76].

Una forma para comparar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos es a través de su densidad de corriente de corrosión y su potencial de corrosión, las películas más resistentes serían aquellas que conjugasen una i_{corr} baja con un E_{corr} noble. La Figura 4-12 presenta la evaluación de distintos recubrimientos siguiendo el criterio antes mencionado, los de mejor desempeño se situaran en la parte inferior izquierda de la gráfica. A continuación estas fueron las películas evaluadas: multicapas CrN/NbN [24], nitrato de titanio [77], multicapas de NbN/Nb, recubrimiento de cerio [78] y nitrato de cromo con implantación de niobio [81]. Todos estos recubrimientos fueron depositados sobre acero AISI 304 y el electrolito fue NaCl. La observación de la gráfica permite concluir que el recubrimiento con la mejor combinación de parámetros electroquímicos es el TiN seguido por las multicapas de NbN/Nb, mientras que las multicapas de CrN/NbN poseen la peor combinación de los 5 recubrimientos evaluados.

Figura 4-12. Comparación de la resistencia a la corrosión de distintos recubrimientos.



• Análisis Anova

Para verificar si la hipótesis establecida, del efecto del período de las multicapas en el comportamiento frente a la corrosión, los resultados obtenidos en este estudio de densidad de corriente y potencial de corrosión (i_{corr} y E_{corr}) se analizaron estadísticamente validando su distribución normal.

La hipótesis que se desean probar son:

H_0 = las medias de los niveles son iguales $=\mu_{1000}=\mu_{500}=\mu_{100}=\mu_{71}=\mu_{50}=\mu_{30}=\mu_{25}=\mu_{17}$

H_1 = algunas medias son diferentes

En primer término se realizará el análisis para la densidad de corriente de corrosión, la siguiente tabla los resultados resumidos:

Tabla 4-4: Análisis de varianza para la corriente de corrosión

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	F _{crítico}
Período	2722.46514	7	388.923592	106.023384	2.9702E-07	6.17762426
Error	29.34625	8	3.66828125			
Total	2751.81139	15				

Como $F > F_{\text{crítico}}$ se rechaza H_0 y se concluye que el período de la multicapas tiene influencia en la corriente de corrosión de las mismas.

Seguidamente se presenta la Tabla 4-5 la cual muestra el ANOVA para el potencial de corrosión:

Tabla 4-5: Análisis ANOVA para el potencial de corrosión de las bicapas

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
período	38545.0575	7	5506.43679	8.20313557	0.00405917	6.17762426
Error	5370.08	8	671.26			
Total	43915.1375	15				

Dado que $F > F_{\text{crítico}}$ se rechaza H_0 y por ende el período de la multicapa tiene influencia en el potencial de corrosión de las multicapas.

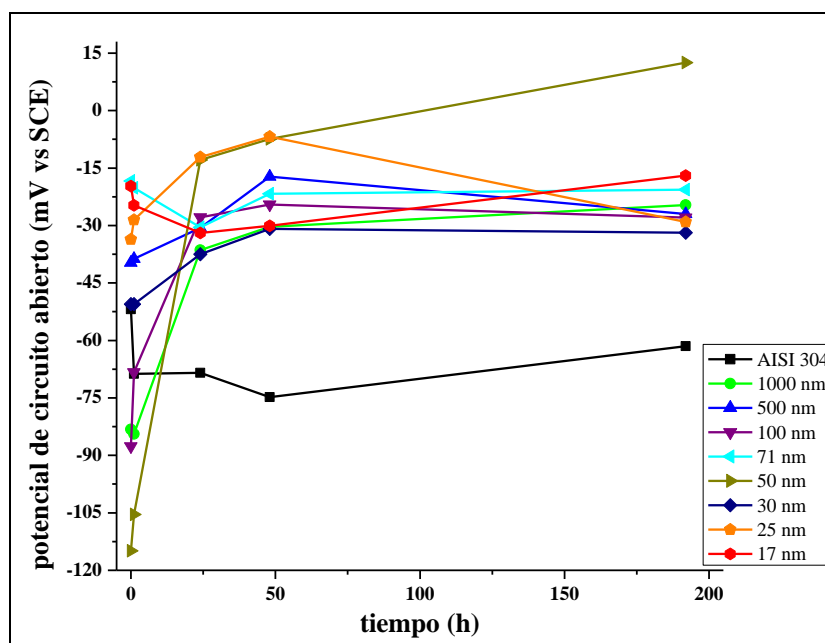
4.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

• Potencial de circuito abierto (OCP)

La Figura 4-13 presenta la evolución del potencial de reposo de las multicapas y del acero AISI 304 en función del tiempo de inmersión. En general el comportamiento del OCP para el acero muestra una ligera disminución a medida que el tiempo aumenta, este fenómeno está relacionado con el ataque corrosivo y la disolución de la capa de óxido de cromo que tienen lugar en la superficie del material [72]. Al analizar la variación del OCP de las multicapas a través del tiempo se encuentran dos tipos de comportamiento, el primero es de aumento durante las 192 horas de inmersión en el electrolito, es decir, con el transcurrir del tiempo el OCP se vuelve más noble, este fenómeno probablemente obedece a la formación de una capa de óxido de niobio ya sea en las capas de este elemento químico o en los poros [72]. Las multicapas que presentan este fenómeno son las que tienen período 1000 nm, 500 nm, 100 nm, 50 nm y 30 nm. Recuerdese que en estos recubrimientos se mostró un aumento de la resistencia a la polarización propiciado probablemente por la acumulación de productos de corrosión que a su vez causaba la oclusión de los poros.

Las otras multicapas exhiben un segundo tipo de comportamiento relacionado con la disminución del OCP durante cierto lapso y luego un aumento del mismo, esto posiblemente es causado por la penetración del electrolito en los poros abiertos [72].

Figura 4-13. Variación del potencial de reposo con el tiempo para las multicapas.

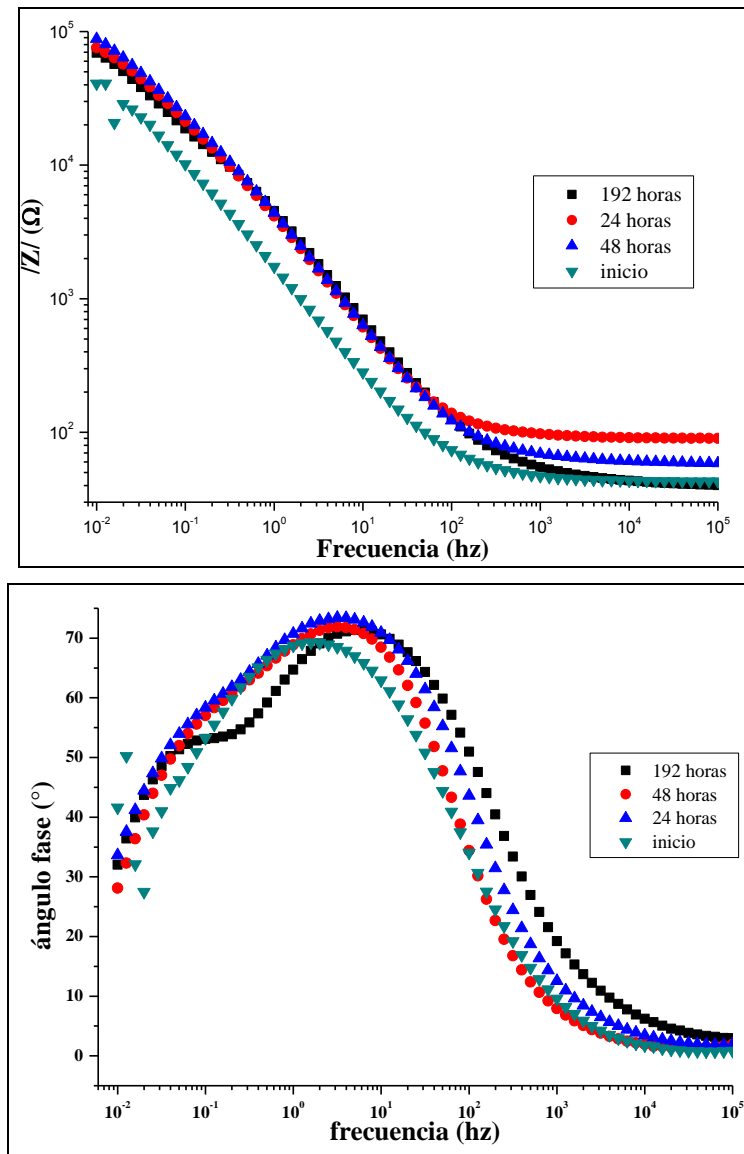


• Diagramas de Bode

En la Figura 4-14 aparecen los diagramas de Bode determinados para el acero AISI 304 para distintos tiempos de inmersión en el electrolito. La medición inicial revela que en la gráfica de ángulo de fase versus frecuencia aparece una sola constante de

tiempo (~ 2 Hz). Posteriormente a las 48 horas de inmersión se puede apreciar la aparición de una nueva constante de tiempo, la cual está más definida a 192 horas aproximadamente en el rango de 5×10^{-1} Hz. Esto indica la presencia de una capa pasiva compuesta de cromo y óxido de hierro [19].

Figura 4-14: Diagramas de Bode para el acero AISI 304 a distintos tiempos de inmersión.



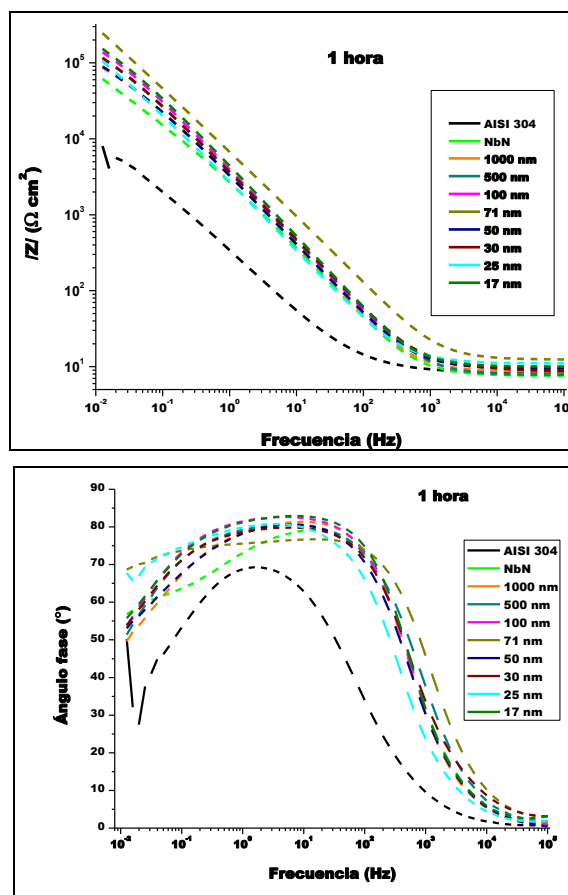
En la Figura 4-15 se muestran los diagramas de Bode para las distintas multicapas, los cuales fueron tomados para tiempos de inmersión de 1, 24, 48 y 192 horas. Se debe tener en cuenta que el módulo de la impedancia ($|Z|$) de las multicapas a bajas frecuencias presenta un valor de aproximadamente un orden de magnitud más elevado que el del acero AISI 304, esto indica que la resistencia a la polarización de estos recubrimientos se incrementó al cabo del citado lapso de inmersión en el electrolito y por ende su resistencia a la corrosión aumentó.

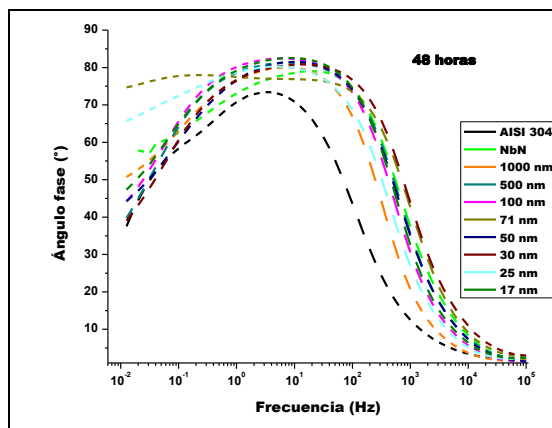
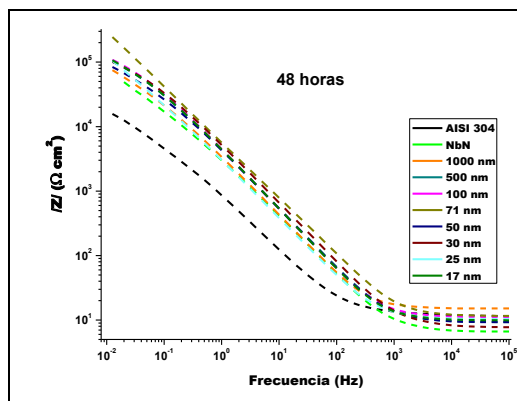
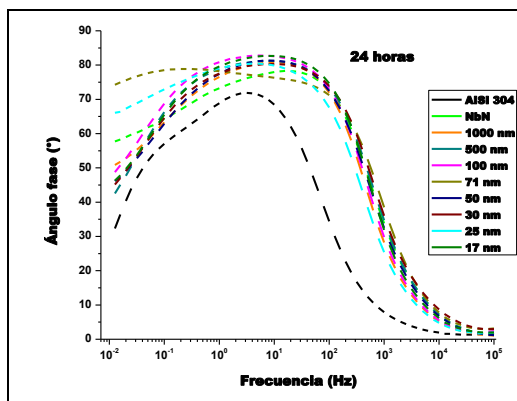
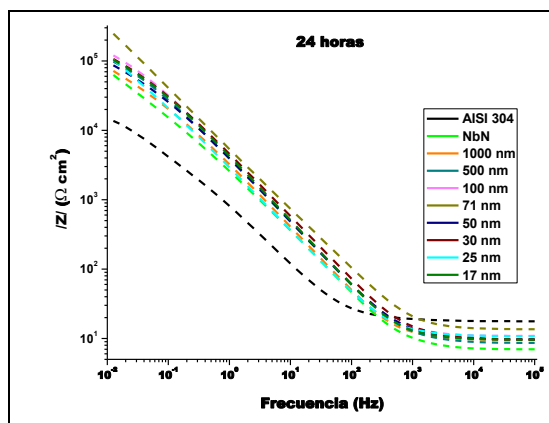
De otro lado se observa que el período de la multicapa tiene influencia en el módulo de la impedancia, pues al variar aquel, éste también lo hace, aunque no en relación

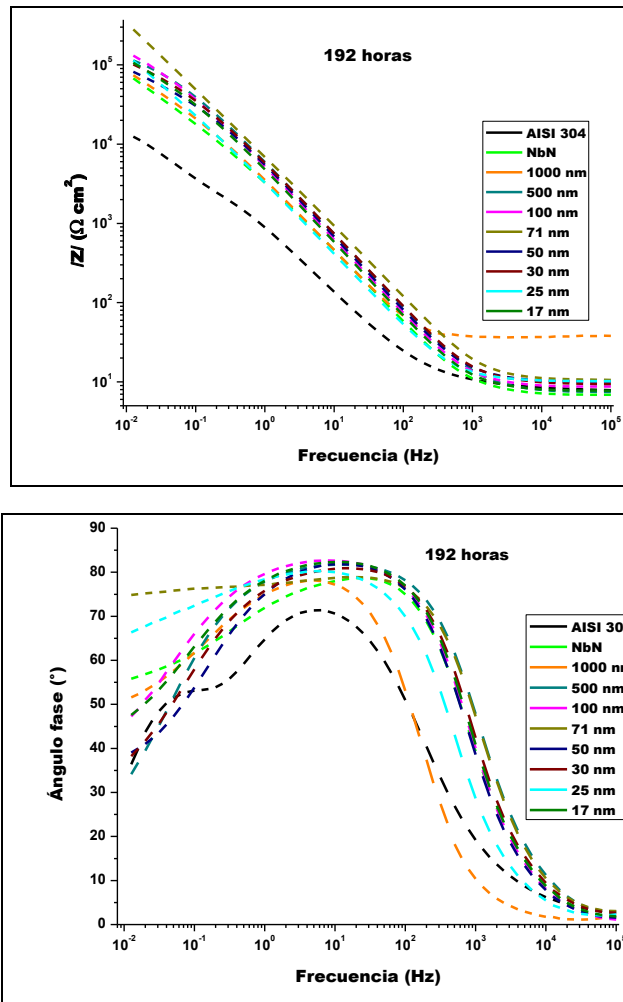
directa; a bajas frecuencias $|Z|$ oscila alrededor de $5 \times 10^5 \Omega$ (período 1000 nm) presentando un máximo de $7,5 \times 10^5 \Omega$ (período =100 nm) y un mínimo de $4 \times 10^5 \Omega$ (período= 25 nm).

En relacion con el ángulo de fase, el comportamiento de las multicapas presenta una meseta, cuyo altura es muy cercana a 90° , la cual disminuye ligeramente durante las 192 horas de inmersión, demostrando que las multicapas permanecen constantes durante dicho lapso y que su respuesta es de índole capacitiva [26]. Es pertinente mencionar que las multicapas con períodos de 500 y 100 nm durante las primeras 48 horas de inmersión mostraron en sus espectros de impedancia dos picos de intensidad en el ángulo de fase, esto probablemente se debió a que el electrolito penetró por los poros llegando hasta el sustrato para formar una película pasiva de óxido [19], sin embargo como lo registran los diagramas de Bode de esas multicapas a 192 horas de inmersión aparece una meseta o sugiriendo que los poros de dichas multicapas se taponaron con el óxido generado.

Figura 4-15. Diagramas de Bode en función del período de las multicapas para tiempos de inmersión de 1, 24,48 y 192 horas.







Ahora bien, en las gráficas de ángulo de fase versus frecuencia no se aprecia un corrimiento del pico de intensidad, lo cual muestra que la integridad de las películas no se vió alterada por el ataque de electrolito. Lo anterior no se aplica a las multicapas de período igual a 500 y 100 nm, pues estas películas presentaron un pequeño corrimiento en el pico de intensidad hacia frecuencias mayores durante las primeras 48 horas de inmersión, esto indica que hubo cierta degradación de las multicapas, pero que luego de 192 horas el daño desapareció, esto confirmaría la hipótesis del taponamiento de los poros con una película pasiva de óxido cromo y de óxido de niobio.

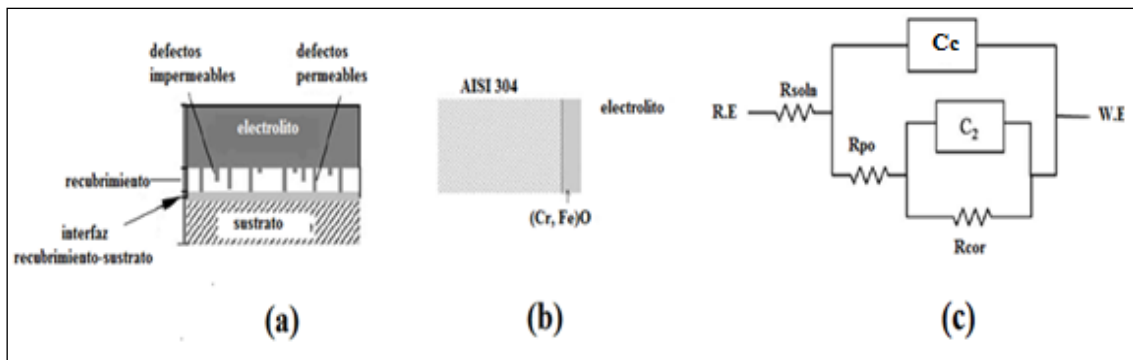
Cuando varía el período de las multicapas el ángulo de fase también hace lo propio, sin embargo, este cambio no es directamente proporcional sino que la variación se hace alrededor del espectro de la multicapa de 100 nm de período.

4.3.3 Modelamiento mediante el circuito equivalente

El circuito equivalente propuesto para modelar el comportamiento de las multicapas se ha esquematizado en la Figura 4-16 (c). Este modelo considera que la corrosión de las películas depositadas mediante PVD generalmente se localiza en los poros permeables donde el electrolito corrosivo penetra hacia el sustrato (Figura 4-16 (a)), por lo tanto el recubrimiento cerámico puede considerarse como un capacitor con fugas [79]. El circuito eléctrico de la Figura 4-16(c) ha sido empleado en varios estudios [19,80- 81] y está integrado por los siguientes elementos:

- R.E: electrodo de referencia
- W.E: electrodo de trabajo
- R_{soln} : resistencia de la solución [$\Omega \cdot cm^2$]
- R_{po} : resistencia a la transferencia de carga de la porosidad [$\Omega \cdot cm^2$]
- C_c : Capacitancia del recubrimiento [F/cm^2]
- C_2 : capacitancia del metal expuesto [F/cm^2]
- R_{cor} : resistencia a la transferencia de carga de la interfaz sustrato-recubrimiento [$\Omega \cdot cm^2$]

Figura 4-16: (a) Esquematización de un recubrimiento sumergido en un electrolito [82]. (b) Circuito equivalente usado para modelar el comportamiento electroquímico de las multicapas de NbN/Nb. (c) circuito eléctrico usado para modelar las multicapas.



Como se puede apreciar en la Figura 4-16 (c) dos elementos conectados en paralelo C_2 y R_{cor} describen la transferencia de carga eléctrica a la interface sustrato-recubrimiento a través de los poros. R_{po} y C_c representan las propiedades de las multicapas. R_{po} puede calcularse mediante la siguiente ecuación [80]:

$$R_{po} = \frac{\rho l}{PA} \quad (4-1)$$

Siendo ρ la resistividad del electrolito en los poros, " l " es la longitud de los poros, A el área expuesta y P la porosidad del recubrimiento. Como se puede deducir de esta relación matemática, R_{po} y P son inversamente proporcionales.

Por su parte C_c representa la capacitancia del recubrimiento y está determinada por la composición y estructura del material de las multicapas. Puede calcularse mediante la siguiente ecuación [80]:

$$C_c = \frac{r \epsilon \epsilon_0 (1-P)A}{d} \quad (4-2)$$

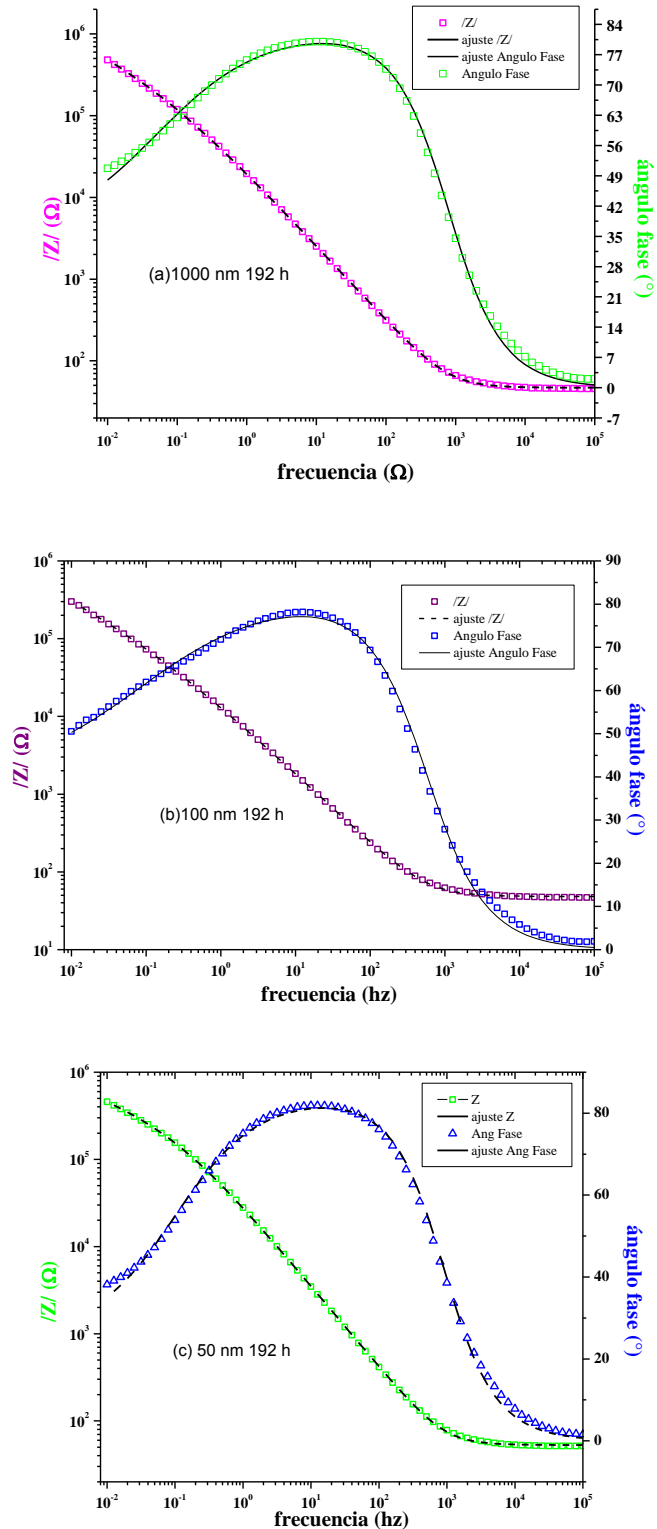
Donde r es el factor de rugosidad del recubrimiento, ϵ es la constante dieléctrica de la película delgada, ϵ_0 es la constante de permitividad en el espacio libre ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m), d el espesor del recubrimiento.

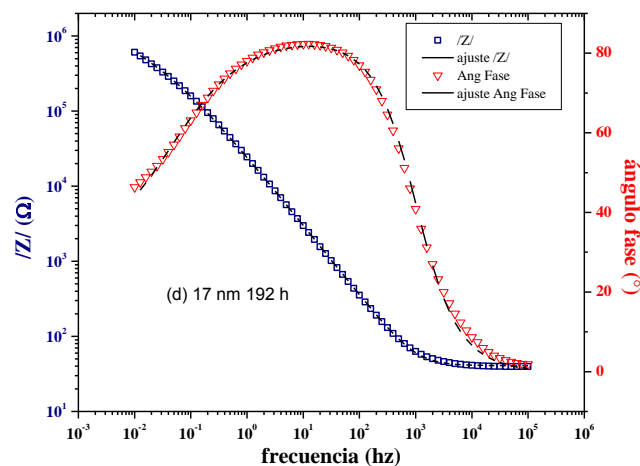
Para modelar el comportamiento electroquímico del acero AISI 304 que no tiene recubrimiento se emplea el mismo circuito eléctrico [19, 27] tal y como en la Figura 4-16 (b).

Al realizar el modelamiento mediante el circuito propuesto en la Figura 4-16 (c) el porcentaje de error estuvo entre el 2 % y 0.08%, luego se puede afirmar que el modelo propuesto simula bastante bien el comportamiento de las multicapas de NbN/Nb. Para

corroborar esto se presenta en la Figura 4-17 algunos diagramas de Bode (módulo de impedancia y ángulo) junto con sus respectivas curvas ajustadas mediante la simulación; obsérvese el buen ajuste entre las curvas reales (trazos de colores) y las curvas logradas mediante el modelamiento.

Figura 4-17. Diagramas de Bode y sus curvas de ajuste mediante circuitos eléctricos correspondientes a las multicapas de período: 1000 nm (a), 100 nm (b), 50 nm y 17 nm. El tiempo de inmersión para todas fue 192 horas.





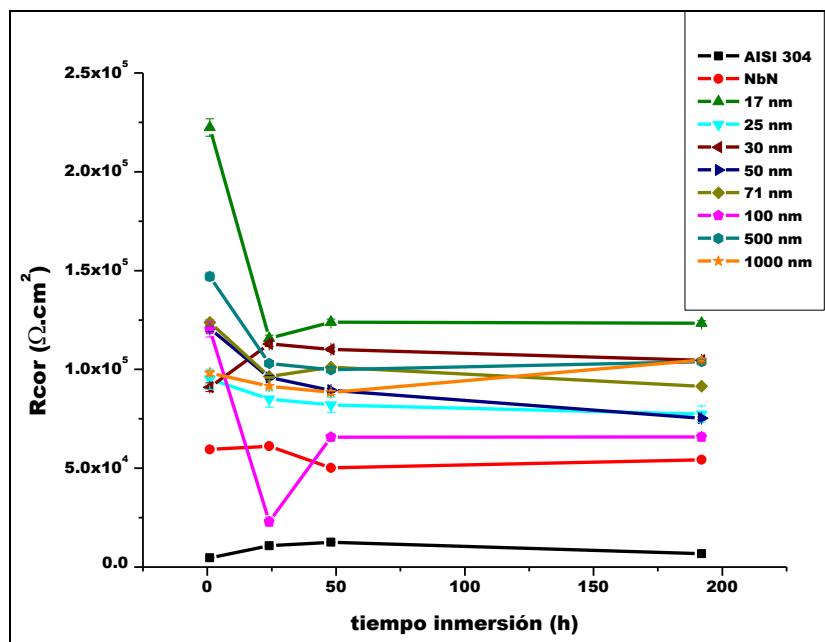
En la tabla 4-7 se presentan los resultados de modelar mediante los circuitos eléctricos los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica. En estos resultados se puede observar que la resistencia de la solución (R_{sol}) presenta valores bajos (5-19 $\Omega \cdot cm^2$), esto se debe a la contribución hecha por el electrolito y a errores sistemáticos cometidos durante la medición a frecuencias elevadas [28]. Los valores de R_{cor} (resistencia a la polarización a la transferencia de carga de la interfaz sustrato-recubrimiento) del acero AISI 304 es menor si se compara con los valores calculados para las multicapas (aproximadamente 1 orden de magnitud), según Merl et al. [83] dicho parámetro demuestra que la película posee buenas propiedades protectoras y bloqueadoras frente al ataque del electrolito.

Tabla 4-6: Resultados del modelamiento mediante un circuito equivalente

tiempo inmersión (h)	R_{po} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_c (F/cm ²)	R_{cor} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_2 (F/cm ²)	R_{sol} ($\Omega \cdot cm^2$)	período multicapa (nm)
1	1.98E+04	2.96E-05	2.22E+05	2.73E-05	10.54	17
24	2.29E+04	3.11E-05	1.16E+05	4.52E-05	10.16	
48	2.39E+04	2.96E-05	1.24E+05	4.71E-05	10.5	
192	2.24E+04	2.67E-05	1.23E+05	4.88E-05	8.23	
1	1.30E+04	3.54E-05	9.51E+04	7.55E-05	8.17	25
24	1.22E+04	3.21E-05	8.50E+04	8.59E-05	10.00	
48	1.10E+04	3.05E-05	8.21E+04	8.51E-05	9.22	
192	1.01E+04	2.87E-05	7.74E+04	7.75E-05	8.56	
1	1.52E+04	3.97E-05	9.10E+04	6.34E-05	9.01	30
24	1.77E+04	3.23E-05	1.13E+05	5.46E-05	5.14	
48	1.85E+04	3.09E-05	1.10E+05	5.81E-05	7.1	
192	1.90E+04	2.74E-05	1.05E+05	5.87E-05	9.01	
1	1.20E+04	3.79E-05	1.21E+05	5.33E-05	10.06	50
24	1.61E+04	3.19E-05	9.59E+04	5.45E-05	10.39	
48	1.75E+04	2.93E-05	8.94E+04	5.93E-05	9.91	
192	2.23E+04	2.30E-05	7.53E+04	6.55E-05	10.69	
1	1.11E+04	3.63E-05	1.24E+05	6.06E-05	10.87	71
24	1.09E+04	3.05E-05	9.65E+04	6.41E-05	9.98	
48	1.08E+04	2.79E-05	1.01E+05	5.94E-05	10.55	
192	1.12E+04	2.44E-05	9.15E+04	6.79E-05	8.36	
1	1.03E+04	4.56E-05	1.20E+05	6.89E-05	10.56	100
24	2.89E+03	4.24E-05	2.30E+04	7.84E-05	11.74	
48	4.41E+03	4.43E-05	6.57E+04	1.77E-04	10.37	
192	6.45E+03	4.34E-05	6.58E+04	1.04E-04	9.86	
1	1.97E+04	3.29E-05	2.29E+05	1.29E-04	11.29	500
24	4.46E+03	3.35E-05	2.24E+05	1.47E-04	11.56	
48	4.09E+03	3.68E-05	5.74E+04	3.49E-04	9.33	

192	8.50E+03	3.38E-05	3.37E+05	3.69E-05	9.32	1000
1	8.59E+03	4.16E-05	9.82E+04	1.09E-04	8.65	
24	9.54E+03	3.59E-05	9.15E+04	8.62E-05	7.29	
48	1.50E+04	3.56E-05	8.84E+04	9.21E-05	9.14	
192	1.38E+04	3.18E-05	1.05E+05	6.57E-05	9.55	
1	2.72E+02	2.62E-04	4.96E+03	4.18E-04	9.13	AISI 304
24	1.88E+03	1.42E-04	1.27E+04	3.12E-04	19.00	
48	2.07E+03	1.33E-04	1.55E+04	2.91E-04	12.78	
192	1.73E+03	1.16E-04	1.22E+04	4.37E-04	9.15	

Figura 4-18. Variación de la resistencia a la polarización de la interface sustrato-recubrimiento (R_{cor}) en función del tiempo de inmersión y del período de las multicapas



La **Tabla 4-6:** Resultados del modelamiento mediante un circuito equivalente

tiempo inmersión (h)	R_{po} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_c (F/cm ²)	R_{cor} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_2 (F/cm ²)	R_{sol} ($\Omega \cdot cm^2$)	período multicapa (nm)
1	1.98E+04	2.96E-05	2.22E+05	2.73E-05	10.54	17
24	2.29E+04	3.11E-05	1.16E+05	4.52E-05	10.16	
48	2.39E+04	2.96E-05	1.24E+05	4.71E-05	10.5	
192	2.24E+04	2.67E-05	1.23E+05	4.88E-05	8.23	
1	1.30E+04	3.54E-05	9.51E+04	7.55E-05	8.17	25
24	1.22E+04	3.21E-05	8.50E+04	8.59E-05	10.00	
48	1.10E+04	3.05E-05	8.21E+04	8.51E-05	9.22	
192	1.01E+04	2.87E-05	7.74E+04	7.75E-05	8.56	
1	1.52E+04	3.97E-05	9.10E+04	6.34E-05	9.01	30
24	1.77E+04	3.23E-05	1.13E+05	5.46E-05	5.14	
48	1.85E+04	3.09E-05	1.10E+05	5.81E-05	7.1	
192	1.90E+04	2.74E-05	1.05E+05	5.87E-05	9.01	
1	1.20E+04	3.79E-05	1.21E+05	5.33E-05	10.06	50
24	1.61E+04	3.19E-05	9.59E+04	5.45E-05	10.39	
48	1.75E+04	2.93E-05	8.94E+04	5.93E-05	9.91	
192	2.23E+04	2.30E-05	7.53E+04	6.55E-05	10.69	
1	1.11E+04	3.63E-05	1.24E+05	6.06E-05	10.87	71
24	1.09E+04	3.05E-05	9.65E+04	6.41E-05	9.98	
48	1.08E+04	2.79E-05	1.01E+05	5.94E-05	10.55	
192	1.12E+04	2.44E-05	9.15E+04	6.79E-05	8.36	
1	1.03E+04	4.56E-05	1.20E+05	6.89E-05	10.56	100

24	2.89E+03	4.24E-05	2.30E+04	7.84E-05	11.74	
48	4.41E+03	4.43E-05	6.57E+04	1.77E-04	10.37	
192	6.45E+03	4.34E-05	6.58E+04	1.04E-04	9.86	
1	1.97E+04	3.29E-05	2.29E+05	1.29E-04	11.29	500
24	4.46E+03	3.35E-05	2.24E+05	1.47E-04	11.56	
48	4.09E+03	3.68E-05	5.74E+04	3.49E-04	9.33	
192	8.50E+03	3.38E-05	3.37E+05	3.69E-05	9.32	
1	8.59E+03	4.16E-05	9.82E+04	1.09E-04	8.65	1000
24	9.54E+03	3.59E-05	9.15E+04	8.62E-05	7.29	
48	1.50E+04	3.56E-05	8.84E+04	9.21E-05	9.14	
192	1.38E+04	3.18E-05	1.05E+05	6.57E-05	9.55	
1	2.72E+02	2.62E-04	4.96E+03	4.18E-04	9.13	AISI 304
24	1.88E+03	1.42E-04	1.27E+04	3.12E-04	19.00	
48	2.07E+03	1.33E-04	1.55E+04	2.91E-04	12.78	
192	1.73E+03	1.16E-04	1.22E+04	4.37E-04	9.15	

Figura 4-18 muestra cómo cambia R_{cor} en función del tiempo de inmersión para las distintas multicapas. Dentro de las primeras 48 horas la resistencia tiene una caída que puede atribuirse a la corrosión localizada generada por la porosidad de los recubrimientos. Después de 168 horas de inmersión para las películas cuyos períodos son 17, 30, 25, 50 y 71 nm, R_{cor} tiene una disminución debido al ataque corrosivo de las zonas porosas, la pérdida de capas o la degradación del sustrato. De otro lado, luego de 168 horas de inmersión las multicapas cuyos períodos son 100, 500 y 1000 nm presentan un ligero incremento en R_{cor} posiblemente atribuido a que los productos de corrosión han taponado los poros incrementando el camino resistivo [29].

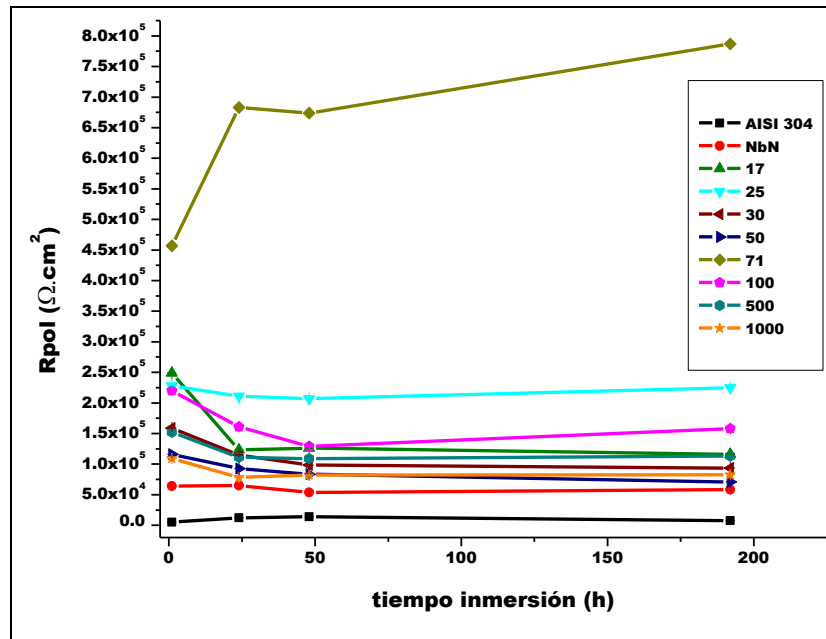
Ahora bien, según algunos autores [84-92] un mejor indicador de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos es la resistencia a la polarización (R_{pol}). Con valores elevados de R_{pol} , se logra mayor protección contra la corrosión y menos defectos se presentan en las películas delgadas. Además, es inversamente proporcional a la tasa de corrosión [28, 30]. Para calcular R_{pol} se recurre a la siguiente relación matemática:

$$R_{pol} = R_{po} + R_{cor} \quad (4-3)$$

La figura presenta el comportamiento de R_{pol} frente al tiempo de inmersión y al período de la multicapa. Se observa que este parámetro toma valores más elevados en las multicapas que la capa de NbN y el acero AISI 304 confirmando que estos recubrimientos ofrecen mejor protección contra la corrosión.

En relación con el cambio que experimenta R_{pol} a través del tiempo se aprecia que para la mayoría de las multicapas en la primera hora de inmersión la resistencia a la polarización presenta un valor elevado, sin embargo, a 48 horas se aprecia una caída de R_{pol} , finalmente permanece constante hasta las 192 horas. Estos resultados pueden explicarse mediante la relación que existe entre R_{pol} y la evolución que tiene la porosidad con el tiempo (ver ecuación 4-4). Un aumento en la resistencia a la polarización y por ende la disminución de la porosidad, indica una combinación de dos fenómenos: acumulación de productos de corrosión en dichos defectos (cerrando los poros), y pasivación del sustrato y de las capas del recubrimiento [19, 85].

Figura 4-19: Variación de la resistencia a la polarización (R_{pol}) en función del tiempo de inmersión y del período de la multicapa



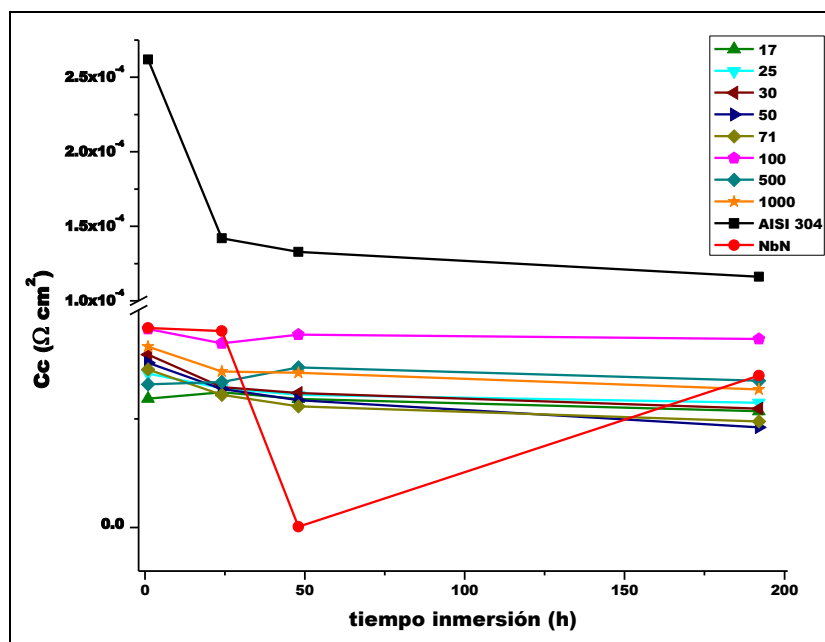
Otro parámetro obtenido mediante modelamiento de los circuitos eléctricos y que sirve para analizar la resistencia a la corrosión es la capacitancia del recubrimiento (C_c), la disminución de este parámetro indica que el recubrimiento aumenta su porosidad, a su vez una mayor cantidad de poros permite que el electrolito penetre y afecte el sustrato [86]. Es pertinente aclarar que para el acero AISI 304 el significado que tiene C_c es la pasivación de su superficie formando una película de óxido, dicha capa posee mejores propiedades capacitivas que las multicapas de NbN/Nb, para explicar esta afirmación primero hay que definir la capacitancia de la capa a través de la siguiente ecuación [80]:

$$C_c = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d_{ox}} \quad (4-4)$$

Siendo “A” el área efectiva, d_{ox} el espesor de la capa de óxido, “ ϵ ” es la constante dieléctrica de la capa y “ ϵ_0 ” es la constante de permitividad en el espacio libre ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m). Esta ecuación es análoga a la ecuación 4-2; asumiendo que tanto los espesores como las áreas permanecen constantes, un menor valor de la capacitancia en las multicapas es explicado porque ϵ es menor en estas respecto del valor que esta constante tiene en el acero.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra la variación de la capacitancia de las multicapas de NbN/Nb en función del tiempo de inmersión y del período de bicapa. También se ha incluido los resultados para el acero AISI 304. En general, se puede apreciar que C_c de las multicapas presenta una disminución durante las 192 horas de inmersión en el electrolito, esto posiblemente es debido a la formación de microporos y penetración del electrolito [86].

Figura 4-20. Variación de C_c con respecto al tiempo de inmersión y al período de la multicapa.



Adicionalmente, en la Figura 4-20 se aprecia que las multicapas con períodos mayores (1000, 500 y 100 nm) durante todo el tiempo de inmersión presentaron una elevada capacitancia respecto de las demás multicapas, este hecho muestra que dichos recubrimientos presentaron menor porosidad y por lo tanto fueron menos permeables al paso del electrolito. Por otro lado las multicapas de períodos menores (71, 50, 25 y 17 nm) en general presentaron los valores más bajos de capacitancia de todas las multicapas, lo cual permite concluir que fueron más propensas al paso del electrolito.

• Análisis ANOVA

Para verificar si realmente el período de las multicapas influye en la resistencia a la polarización y la capacitancia de las multicapas es necesario realizar un análisis ANOVA. En primera instancia se presentan las hipótesis que se pretende probar:

H_0 = las medias de los niveles son iguales $=\mu_{1000}=\mu_{500}=\mu_{100}=\mu_{71}=\mu_{50}=\mu_{30}=\mu_{25}=\mu_{17}$

H_1 = algunas medias son diferentes

La Tabla 4-7 presenta los resultados de aplicar el ANOVA para la resistencia a la polarización para los distintos períodos de multicapa. Siendo $F > F_{\text{crítico}}$ se rechaza H_0 y por lo tanto se puede afirmar que el período de las multicapas tiene influencia en la resistencia a la polarización de las mismas.

Tabla 4-7: Resultados del análisis ANOVA para la resistencia a la polarización de las multicapas

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Período	6.0055E+10	7	8579327964	3.6358686	0.00819288	2.42262853
Error	5.6631E+10	24	2359636419			
Total	1.1669E+11	31				

De manera análoga se aplicó el ANOVA para la capacitancia de las multicapas. Los resultados indican que la capacitancia del recubrimiento se ve influenciada por el período de las multicapas. (en el anexo 5 se presenta la tabla respectiva)

4.3.4 Mecanismo de corrosión propuesto para las multicapas de NbN/Nb

La Figura 4-21 muestra el esquema del mecanismo de corrosión propuesto para las multicapa de NbN/Nb, inicialmente los recubrimientos depositados presentan una microestructura columnar según los resultados de SEM. Sin embargo, a medida que el período de las multicapas se hace pequeño, el crecimiento columnar se ve interrumpido y por tanto el tamaño de grano se va reduciendo. Esto está representado en la Figura 4-21(a), donde en la parte izquierda se muestra una multicapa de período grande (1000-100 nm) mientras que el lado derecho presenta una multicapa de período menor (71-17 nm).

Una vez los recubrimientos son sumergidos en el electrolito comienza su difusión hacia el sustrato, este fenómeno puede darse a través de las siguientes formas:

- Los diferentes poros constituyen un camino para que el electrolito ataque el sustrato [75], por ende la porosidad en los recubrimientos va en detrimento de la resistencia a la corrosión de los mismos. Sin embargo, cuando el recubrimiento posee una estructura en forma de multicapa se genera un arreglo tridimensional que reduce la cantidad de poros que atraviesan toda la película, esto trae como consecuencia una mejora en la resistencia a la corrosión [25]. Las multicapas con períodos pequeños (50, 30, 25 y 17 nm) mostraron un menor índice de porosidad, luego en estos recubrimientos el electrolito encuentra dificultad para su difusión hacia el sustrato, al observar la Figura 4-21(b) se puede concluir que el electrolito recorrerá una menor distancia en la multicapa esquematizada en el lado izquierdo de la figura y por ende atacará el sustrato con mayor rapidez, por su parte la multicapa representada en lado derecho de la misma figura tendrá mayor resistencia al ataque porque la solución corrosiva tendrá que atravesar un trayecto más largo en razón a la mayor cantidad de capas que posee.
- Defectos como inclusiones y macroporos generan corrosión galvánica y por picadura entre el defecto y el recubrimiento; estos dos fenómenos a su vez permiten que el electrolito se difunda hacia el sustrato [26]. Un ejemplo de estos defectos superficiales puede verse en la Figura 4-22 que muestra una fotografía obtenida mediante SEM de una multicapa con período 30 nm.

Figura 4-21. Esquema del mecanismo de corrosión para las multicapas de NbN/Nb

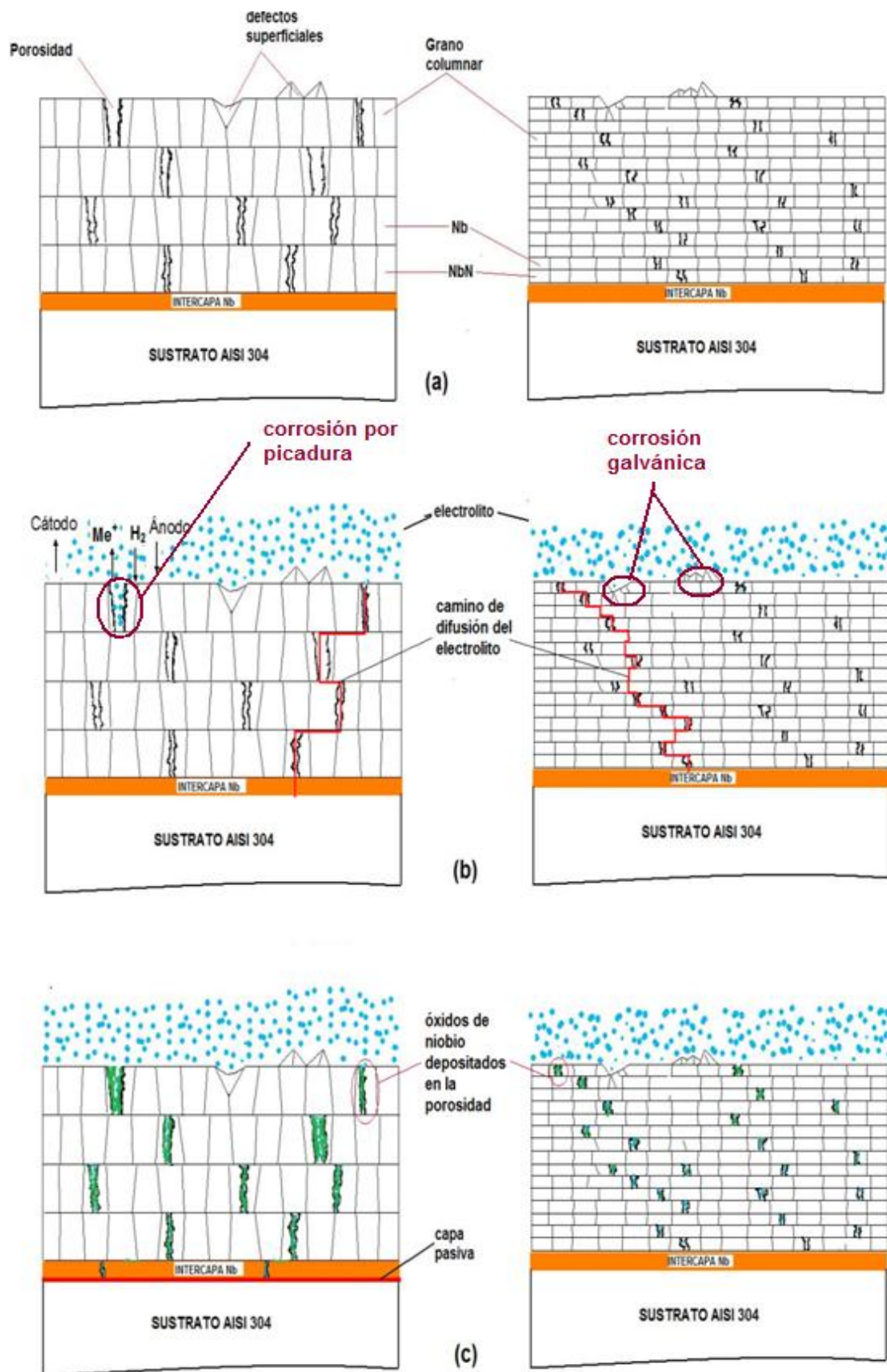
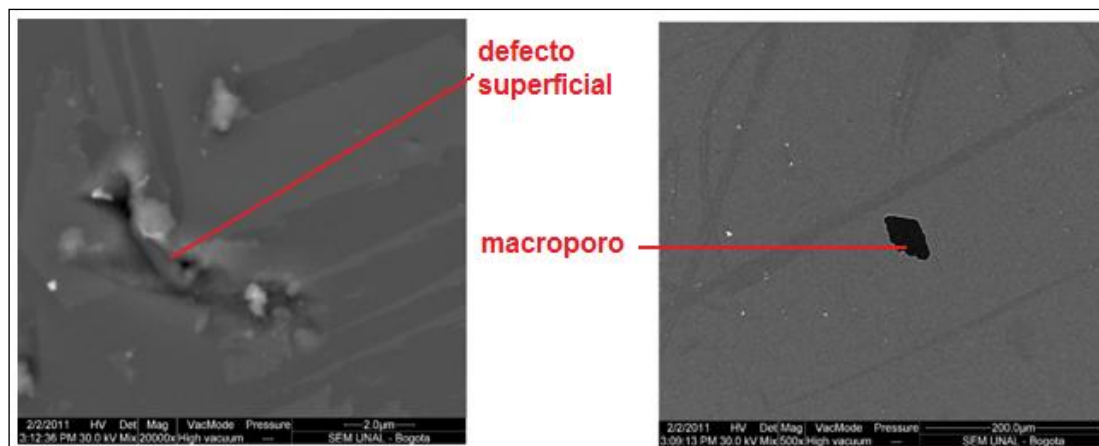


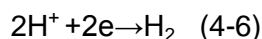
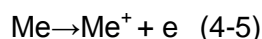
Figura 4-22. Micrografías SEM de la multicapa con período 30 nm mostrándose defectos superficiales



- La microestructura columnar permite que la difusión del electrolito sea más expedita hacia el sustrato generando corrosión galvánica y localizada [51,87]. En un recubrimiento depositado como multicapa dicha microestructura columnar se ve reducida por la cantidad de capas individuales que conforman todo el recubrimiento, lo cual a su vez hace más tortuoso el camino de difusión del electrolito.
- Las interfaces entre las distintas capas individuales actúan como barreras restringiendo el paso del electrolito, por lo tanto las multicapas poseen mayor resistencia a la corrosión, adicionalmente si dichas interfaces no están bien definidas la resistencia es mayor [51]. Al comparar las dos multicapas esquematizadas en la Figura 4-21(b) se puede concluir que el recubrimiento de la parte derecha presenta una mayor cantidad de interfaces que hacen la difusión del electrolito más lenta, logrando así que la solución corrosiva demore más tiempo en atacar el sustrato.

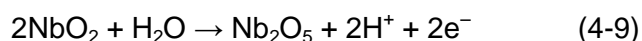
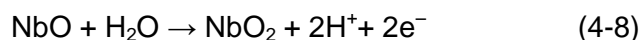
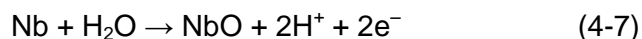
La Figura 4-21(c) esquematiza las reacciones químicas cuando el electrolito entra en contacto con el recubrimiento y el sustrato, éstas son:

- Reducción del agua en las zonas catódicas y oxidación de los metales en las áreas anódicas, estas reacciones pueden representarse a través de las siguientes ecuaciones:



- Cuando los iones cloro (Cl^-) difundidos por capilaridad penetran los poros y otros defectos, el área expuesta comienza a experimentar disolución anódica que generalmente se propaga lateralmente, la corrosión aumenta en razón a que el recubrimiento representa un área catódica mucho mayor que el área anódica de los poros [88]. Las multicapas de períodos pequeños (71, 50, 30 y 17 nm) durante las primeras 48 horas de inmersión en el electrolito sufrieron un mayor ataque corrosivo localizado en las interfaces evidenciado por la disminución de la resistencia a la polarización de la interface sustrato-recubrimiento (R_{cor}), esto debido a que dichos recubrimientos poseen mayor cantidad de capas y por ende más interfaces. Por otro lado en las multicapas con períodos 1000, 500 y 100 nm se aprecia la disminución en el voltaje de circuito abierto (OCP) durante la primera hora de inmersión lo que significa que el electrolito penetró por los poros el recubrimiento debido a que dichas multicapas mostraron un mayor índice de porosidad.

- La reacción anódica del NbN y Nb forma una película pasiva de óxidos y oxinitruros; por su parte la oxidación de las capas de Nb crea una capa pasiva de óxido de niobio, siendo este compuesto adherente, con un espesor de unos pocos nanómetros y amorfo; las ecuaciones mediante las cuales estos compuestos se forman son [89]:

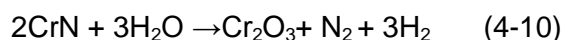


Estos productos de corrosión se acumulan en los poros taponándolos, luego la porosidad de las multicapas disminuirá con el tiempo. Esto se demuestra con el cálculo de la porosidad versus tiempo de inmersión. A partir de las 48 horas dicho parámetro presenta una disminución (ver Tabla 4-8); en términos electroquímicos se puede ver en los diagramas de Bode registrados al cabo de 168 horas. También es posible evidenciarlo con el aumento de la resistencia a la polarización (R_{pol}).

Tabla 4-8. Cálculo del porcentaje de porosidad para las multicapas en función del tiempo de inmersión

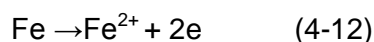
Tiempo (h)	Período de la multicapa (nm)							
	17	25	30	50	71	100	500	1000
1	4.212E-06	1.8313E-06	2.8431E-06	6.5356E-06	1.2493E-06	2.3674E-06	4.5975E-06	2.9675E-06
24	0.0170	0.0191	0.0231	0.0168	0.0245	0.4332	0.1202	0.0184
48	0.0171	0.0174	0.0199	0.0153	0.0192	0.0615	2.6234	0.0183
192	0.0094	0.01867	0.0138	0.0120	0.0134	0.0258	0.1351	0.0095

Una vez el electrolito entra en contacto con el sustrato se da el fenómeno de pasivación, es decir, se genera sobre su superficie una película de óxido de cromo mediante las siguientes ecuaciones [93]:

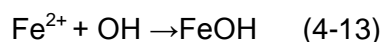


La acumulación de estos óxidos protectores causa que en los diagramas de Bode (ángulo fase vs. frecuencia) registrados a 192 horas solo se identifique un solo pico. Otra evidencia que soporta la afirmación sobre pasivación del sustrato puede encontrarse en el comportamiento de R_{pol} en función del tiempo de inmersión. En las multicapas ya mencionadas se observa un mayor crecimiento de dicho parámetro electroquímico.

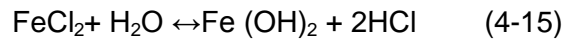
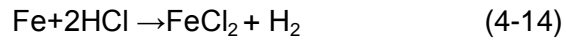
Cuando el electrolito alcanza la interfaz sustrato-recubrimiento se genera la siguiente reacción electroquímica [90]:



También se forman productos de corrosión constituidos por la oxidación del Fe del sustrato de acero AISI 304 según la siguiente reacción [93]:



La reacción anódica de iones Cl^- y Fe^+ genera la acidificación del electrolito en defectos y poros a partir de la reducción del cloro presente en el electrolito y la oxidación del sustrato [81]:



Por último se destaca que las observaciones mediante SEM no mostraron indicios de delaminación del recubrimiento. Esto puede deberse a un alto grado de enlace químico, buen contacto entre las capas y bajos esfuerzos residuales [45].

5. CONCLUSIONES

Se logró depositar, mediante la técnica sputtering magnetrón desbalanceado, multicapas de NbN/Nb con distintos períodos de bicapa (1000 nm, 500 nm, 100 nm, 71 nm, 50 nm, 30 nm, 25 nm y 17 nm) conservando en todos los casos un espesor total de ~1000 nm.

Las características más notables de estos recubrimientos fueron:

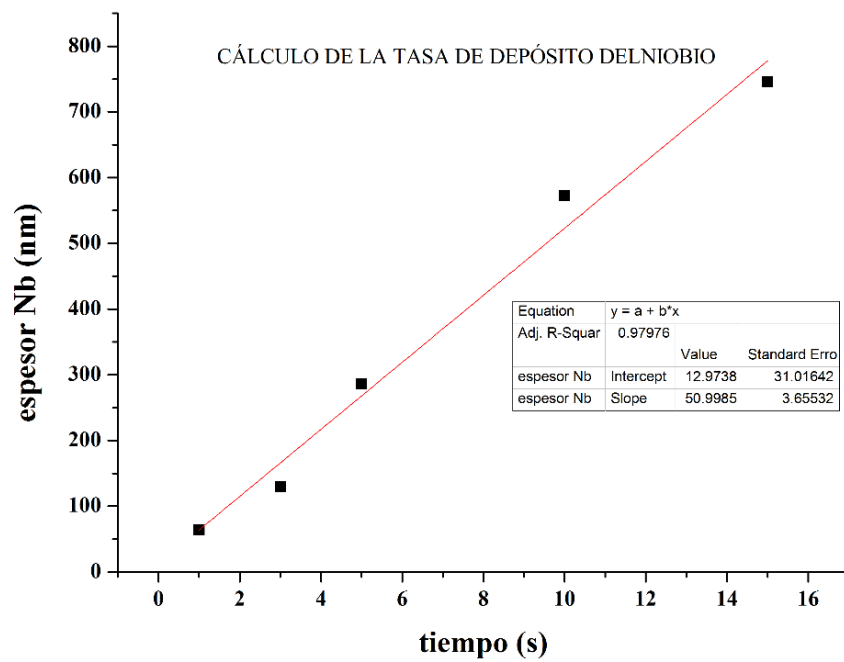
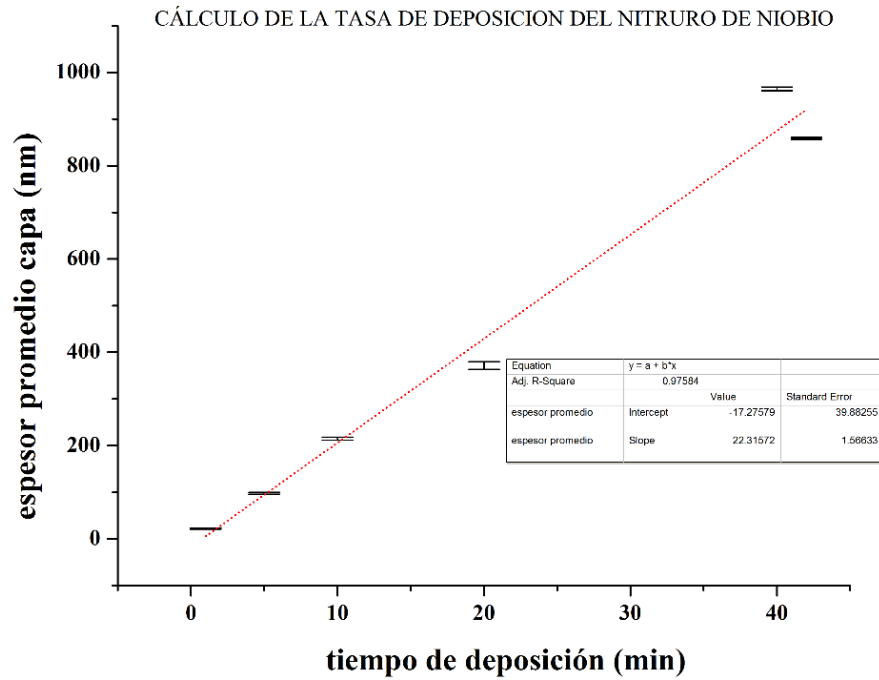
- Los recubrimientos están compuestos por sucesivas capas de un material cerámico y otro metálico, cuyos espesores fueron constantes. Se pudo evidenciar una estructura columnar, densa y con pocos defectos superficiales. Las capas de nitruro de niobio mostraron una orientación cristalina preferencial (111) aunque también se pudo comprobar la existencia de otras dos orientaciones ((200) y (211)). En las capas de niobio se encontró una sola orientación cristalina (111)
- Mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de retrodispersión Rutherford se reveló que los recubrimientos analizados estaban compuestos por capas alternadas de NbN y Nb. Adicionalmente los resultados mostraron que la relación Nb:N rondó la cifra de 0.80.
- El período de bicapa ejerce un efecto negativo en la nanodureza de las multicapas de NbN/Nb, este comportamiento puede atribuirse a las bajas propiedades de las capas de niobio y a los altos valores en los períodos de bicapa utilizados en la presente investigación.

La resistencia a la corrosión del acero AISI 304 se incrementa con la deposición de multicapas de NbN/Nb. Las pruebas de polarización potenciodinámica mostraron un aumento considerable en el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión respecto del sustrato. Igualmente los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica también demostraron la mejora tanto la resistencia a la polarización como en la capacitancia de las multicapas.

Si bien es cierto que las pruebas de polarización potenciodinámica mostraron un mejor desempeño de las multicapas de períodos bajos, los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica no son concluyentes sobre dichos recubrimientos, pues como se indicó antes factores como la porosidad y las interfaces tienen bastante incidencia en la resistencia a la corrosión de tales multicapas.

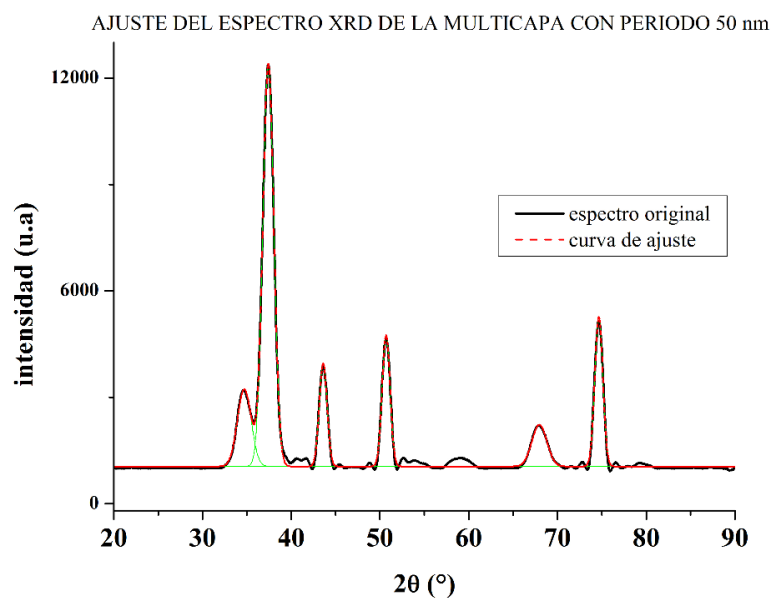
La resistencia a la corrosión de las multicapas de NbN/Nb se ve influenciada por su período de bicapa. Esto fue confirmado mediante el análisis Anova hecho tanto a parámetros de polarización potenciodinámica (i_{corr} y E_{corr}) como a parámetros de espectroscopía de impedancia electroquímica (R_{pol} , C_c , R_{cor}). En general las multicapas con períodos pequeños mostraron mejor desempeño, esto se debió a la cantidad de interfaces, baja porosidad y pasivación de las capas individuales.

6. ANEXO 1

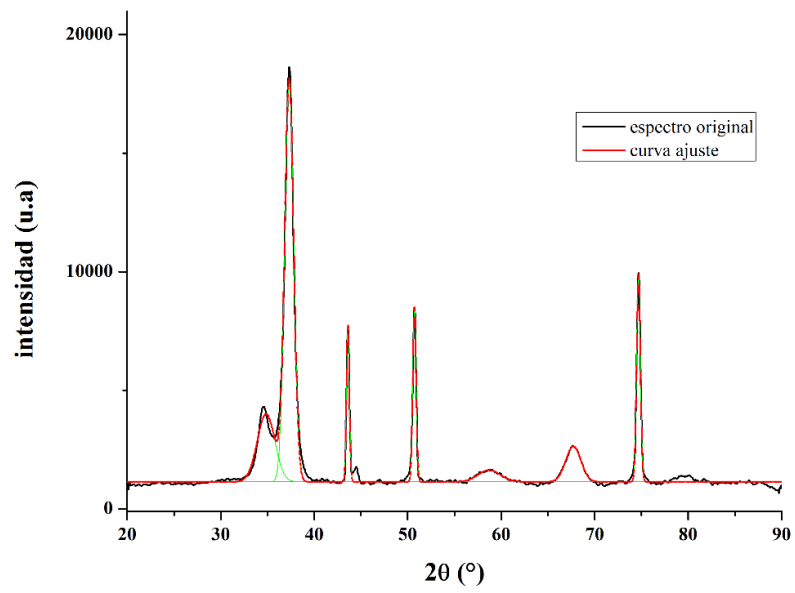


7. ANEXO 2

Ajuste mediante curvas gaussianas de los espectros XRD

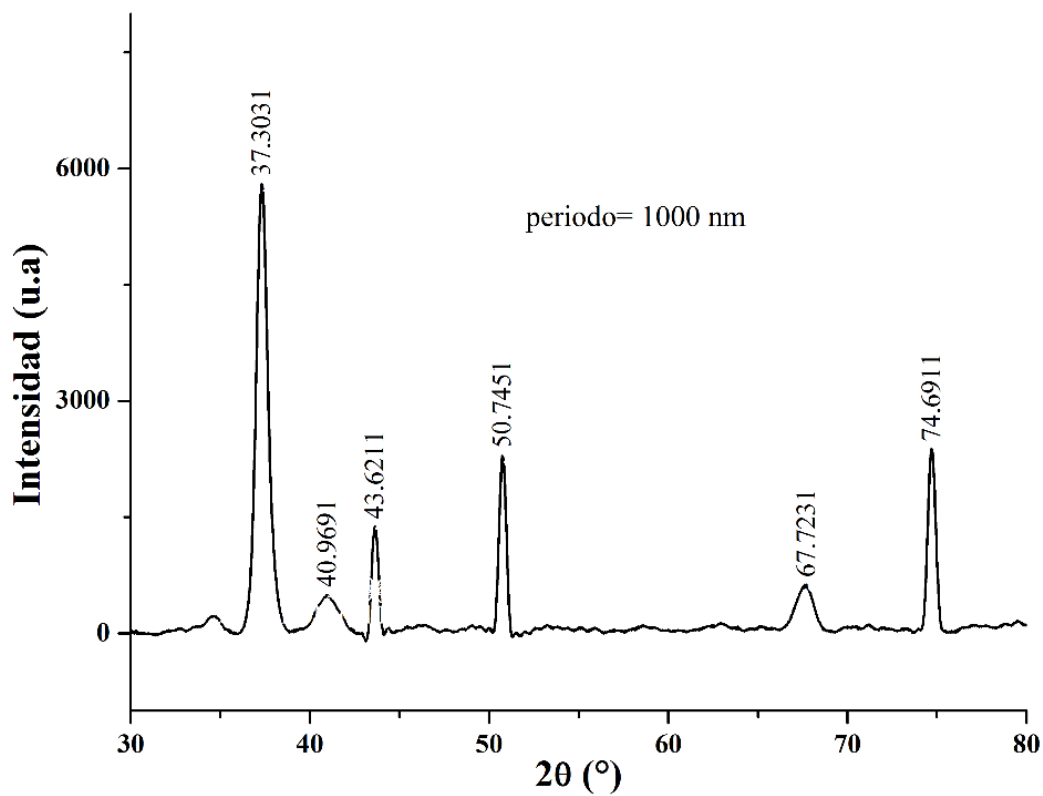


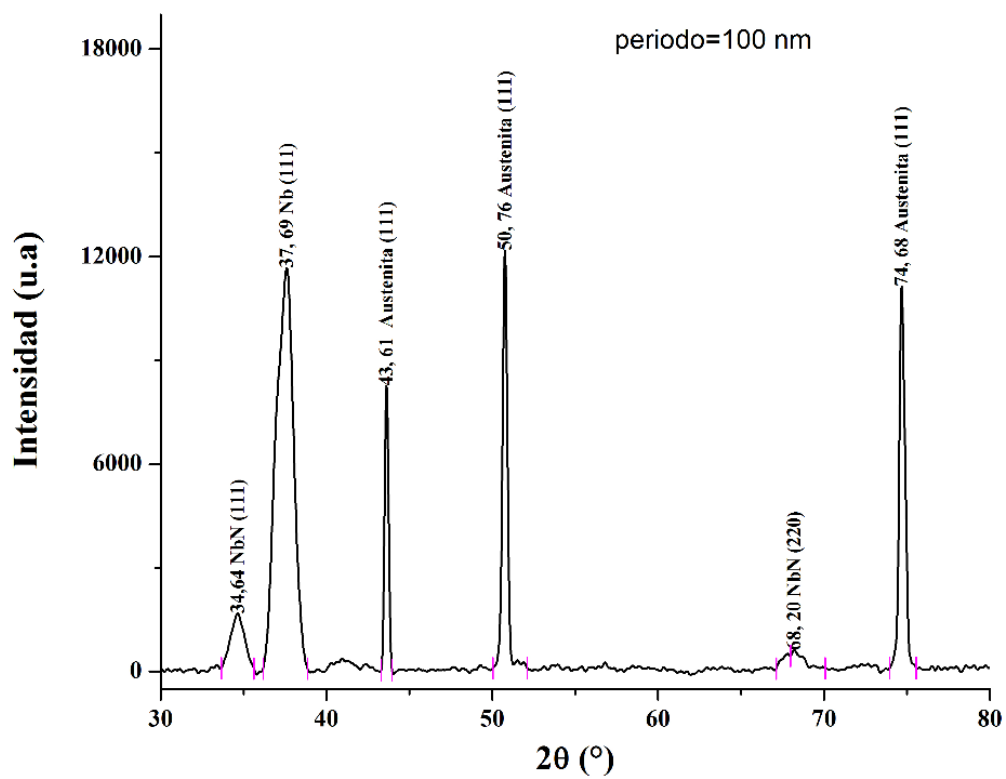
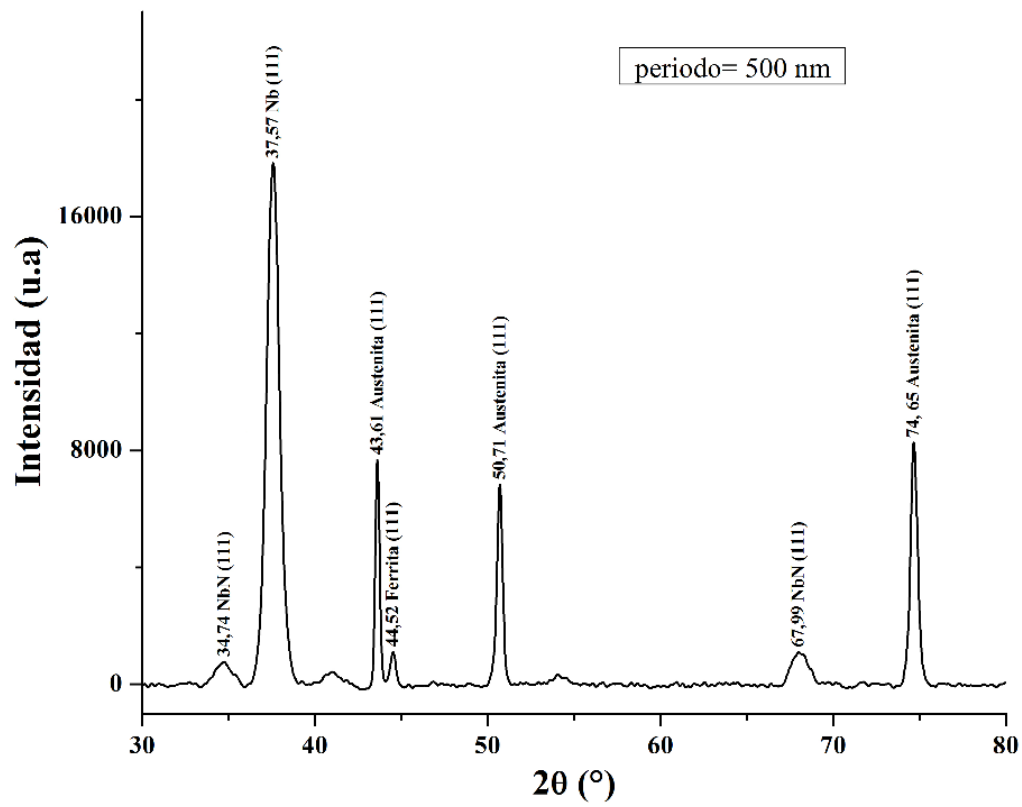
Ajuste del espectro XRD de la multicapa con período 30 nm

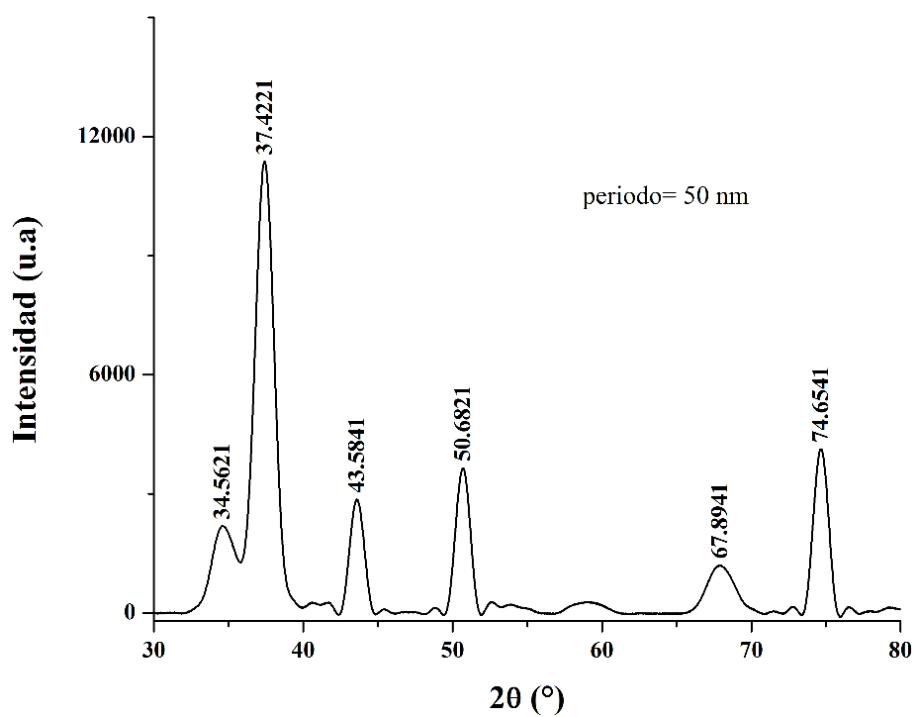
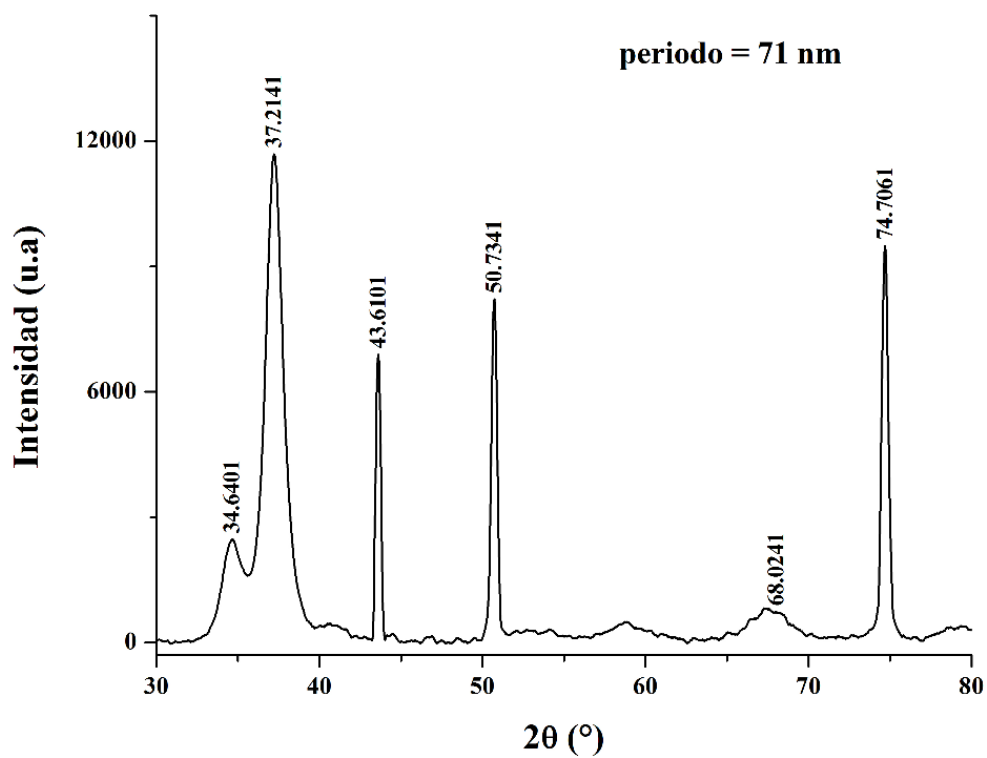


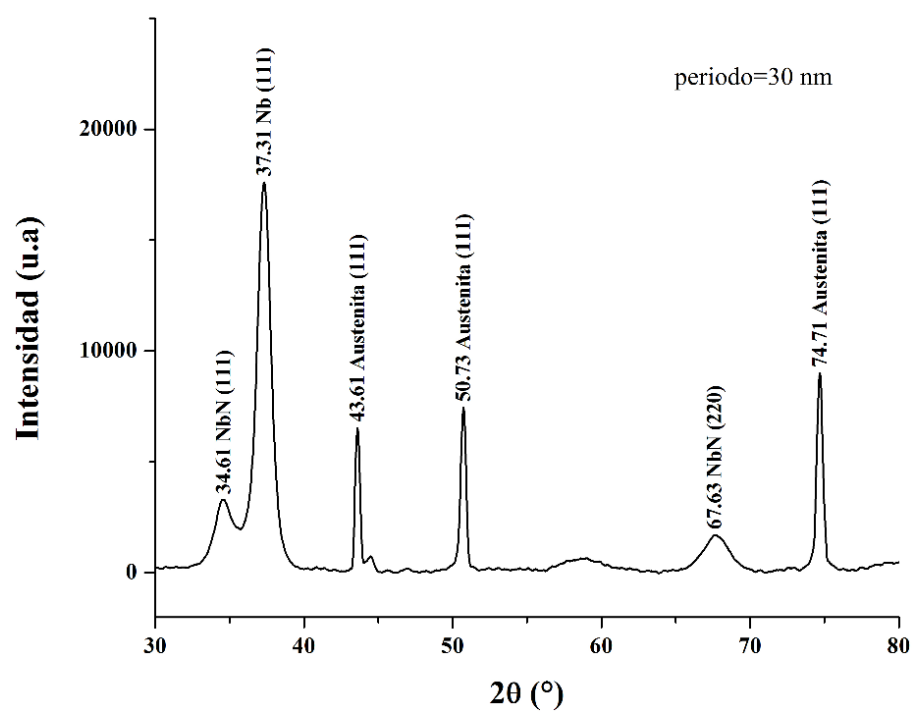
8. ANEXO 3

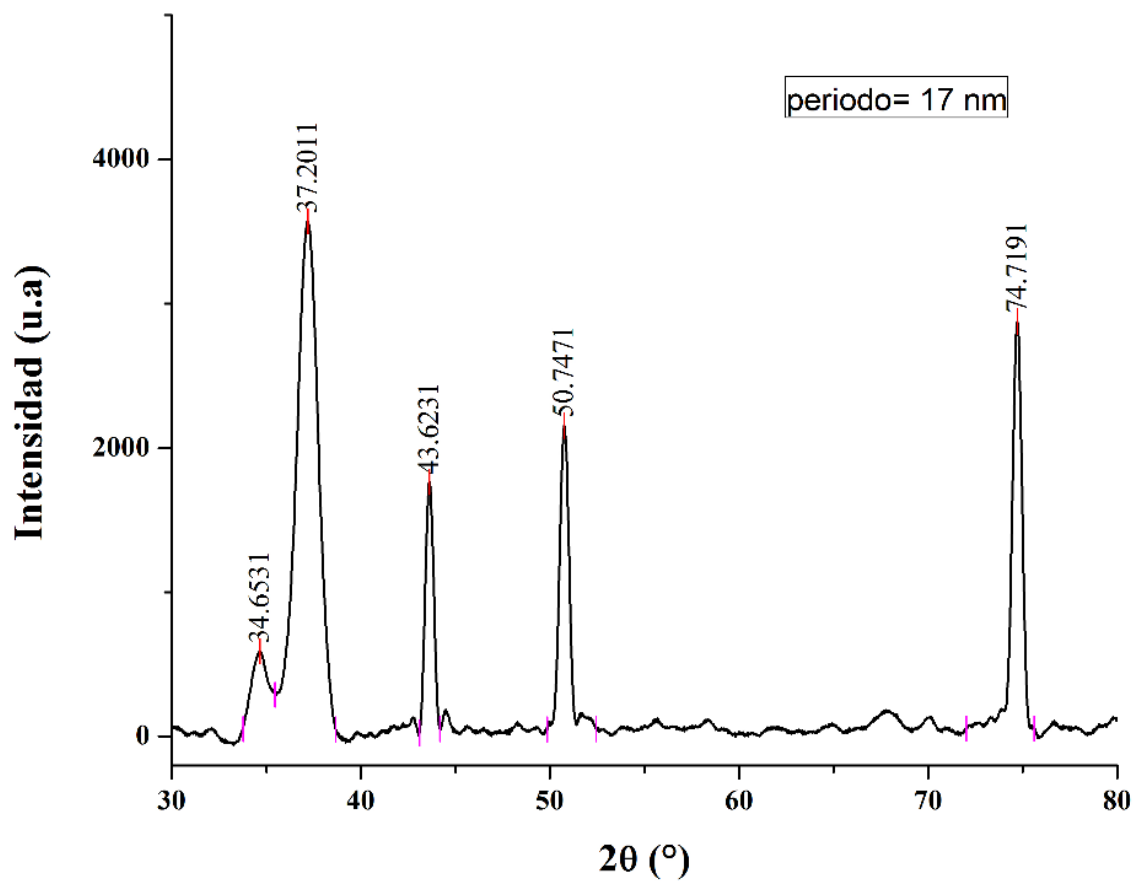
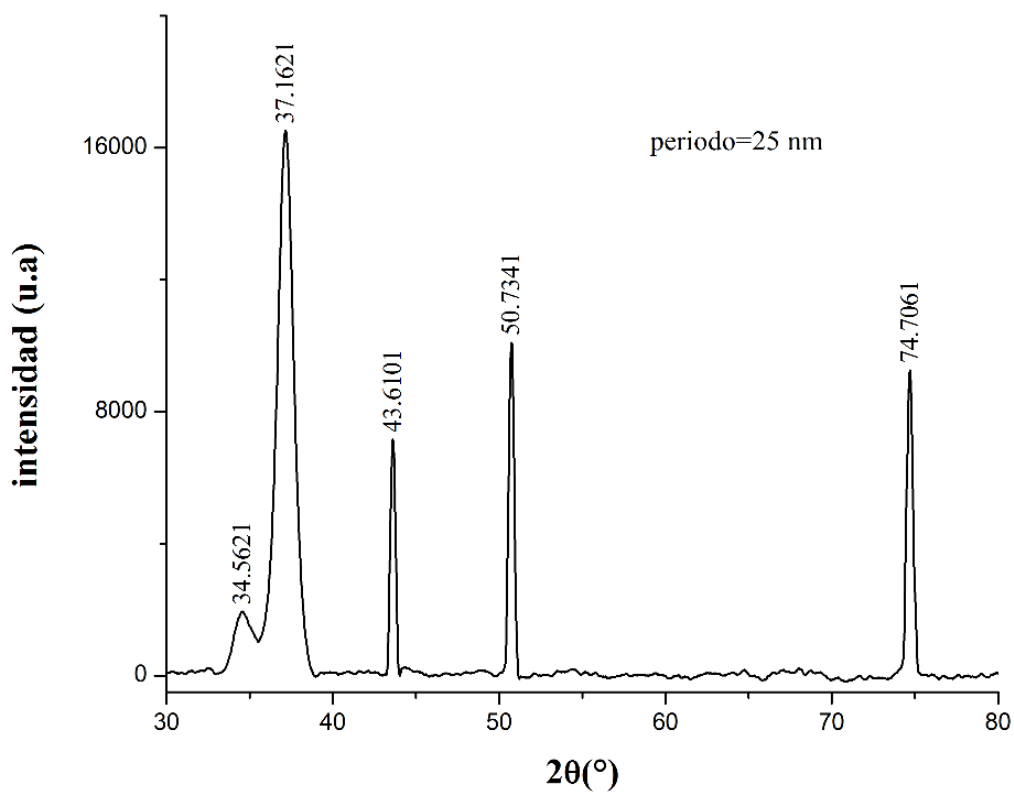
Espectros XRD de las multicapas



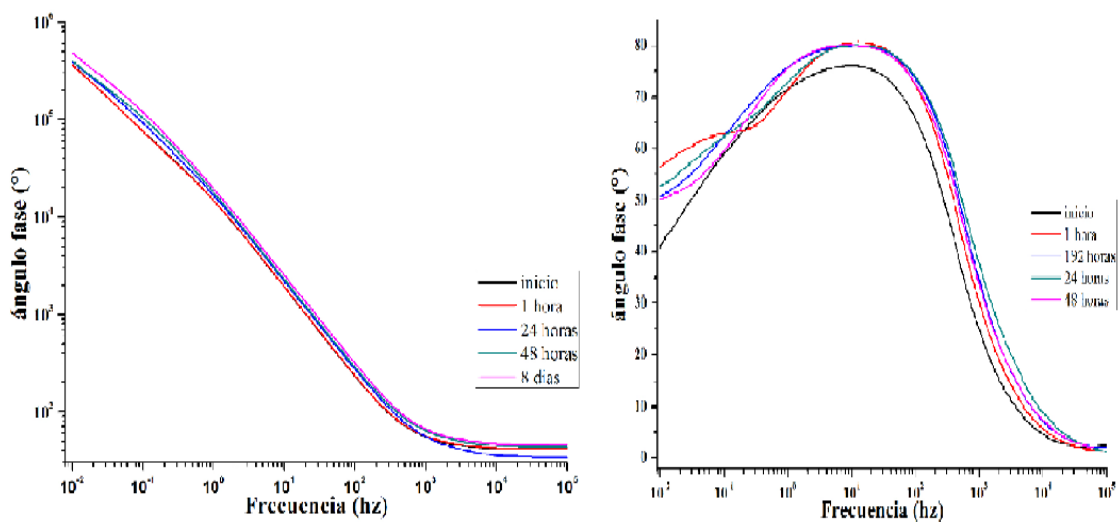




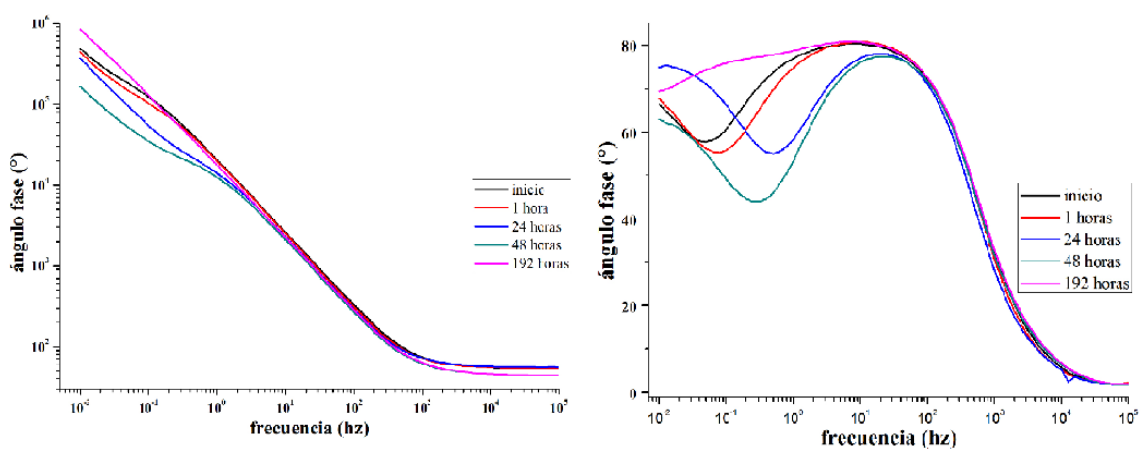




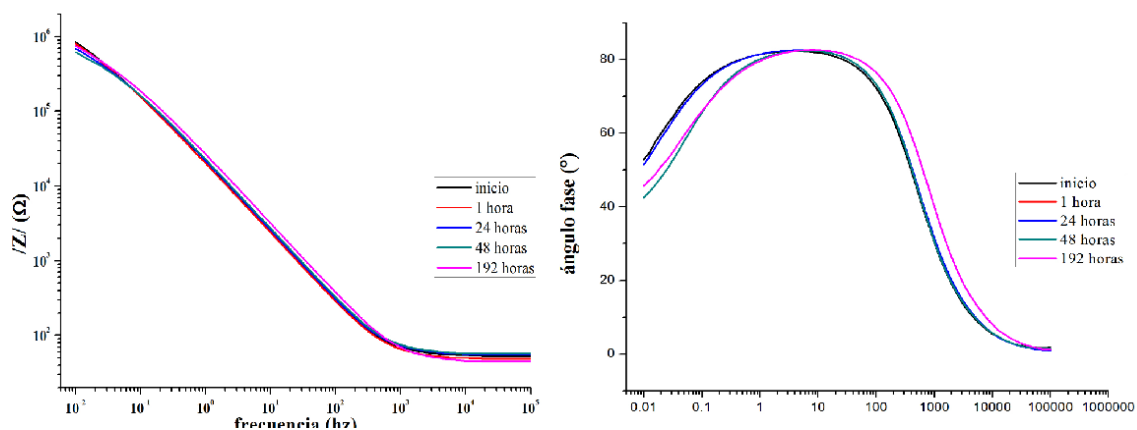
9. ANEXO 4



Diagramas de Bode para la multicapa de 1000 nm de período



Diagramas de Bode para multicapas de 500 nm de período



Diagramas Bode para multicapa de 100 nm de período

10. ANEXO 5

Tabla anova para la capacitancia de las multicapas

ANÁLISIS DE VARIANZA PARA Cc						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	5.8875E-08	7	8.4107E-09	14.7445095	2.6522E-07	2.42262853
Dentro de los grupos	1.369E-08	24	5.7043E-10			
Total	7.2565E-08	31				

11. BIBLIOGRAFÍA

-
- 1 Talbot, David. Corrosion science and technology/David Talbot and James Talbot, CRC series, 1998
 - 2 Correa et al Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia 46(2008) 7-14
 - 3 Hovsepianet P. Eh. al. Low temperature CrN/NbN superlattice coatings deposited by combined cathodic arc/unbalanced magnetron technique for applications in cutlery industry, in Proceedings of 12th International Colloquium on plasma processes, Antibes-Juan-les-pins, France, June 1999, pp. 130–134.
 - 4 Olaya J.J. et al. / Thin Solid Films 516 (2008) 8319–8326.
 - 5 Espinoza B. F.J, González J.H. Nuevos materiales superduros. Avance y Perspectiva vol. 21
 - 6 Hansen M. Constitution of binary alloys. McGrawHill, New York, 1958, pag. 629.
 - 7 Jui-Chang Chuang, Shuo-Lun Tu, and Mao-Chieh Chen. Sputtered Cr and Reactively Sputtered CrN Serving as Barrier Layers Against Copper Diffusion. J. Electrochem. Soc, Vol. 145, No. 12, 1998
 - 8 Brčka J, Hotový I. Processes on the target, discharge and NbN film behaviour in reactive DC magnetron deposition, Vacuum 46 (1995) 1407-1995
 - 9 Zhitomirsky V.N, Grimberg I, Rapoport L, Travitzky N.A, Boxman R.L, Goldsmith S, Raihel A, Lapsker I, Weiss B.Z. Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited NbN coatings. Thin Solid Films 326 (1998) 134–142
 - 10 Kim S.K, Cha B.C, Yoo J.S. Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process, Surface and Coatings Technology 177 –178 (2004) 434–440
 - 11 Havey K.S , Zabinski J.S, Walck S.D. The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films, Thin Solid Films 303 (1997) 238-245
 - 12 Benkahoul M, Martinez E, Karimi A, Sanjinés R, Lévy F. Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbNx thin films. Surface and Coatings Technology 180 –181 (2004) 178–183
 - 13 Han Z, Hu X, Tian J, Li G, Mingyuan G. Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties. Surface and Coatings Technology 179 (2004) 188–192
 - 14 Sandu C.S, Benkahoul M, Parlinska-Wojtan M, Sanjinés R, Lévy F. Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. Surface & Coatings Technology 200 (2006) 6544–6548
 - 15 Cansever N. Properties of niobium nitride coatings deposited by cathodic arc physical vapor deposition. Thin Solid Films 515 (2007) 3670–3674
 - 16 Fontalvo G.A, Terziyska V, Mitterer C. High-temperature tribological behaviour of sputtered NbNx thin films, Surface & Coatings Technology 202 (2007) 1017–1022
 - 17 Fenker M, Balzer M, Büchi R.V, Jehn H.A, Kappl H, LeeJ.-J. Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications, Surface and Coatings Technology 163 –164 (2003) 169–175
 - 18 Barshilia H, C, Prakash S, M, Poojari A, Rajam K.S. Corrosion behavior of nanolayered TiNyNbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process, Thin Solid Films 460 (2004) 133–142

- 19 Tomlinson M, Lyon S.B, Hovsepian P, Munz W.D, Corrosion performance of CrN/NbN superlattice coatings deposited by the combined cathodic arc/unbalanced magnetron technique, *Vacuum* 53 (1999) 117-121
- 20 Barshilia H. C, Rajam K.S, Sridhara Rao D.V. Characterization of low temperature deposited nanolayered TiN/NbN multilayer coatings by cross-sectional transmission electron microscopy, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4586 – 4593
- 21 Fenker M, Balzer M, Kappl H. Corrosion behaviour of decorative and wear resistant coatings on steel deposited by reactive magnetron sputtering—Tests and improvements, *Thin Solid Films* 515 (2006) 27 – 32
- 22 Barshilia H.C, Rajam S. K, Structure and properties of reactive DC magnetron sputtered TiN/NbN hard superlattices, *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 174–183.
- 23 Hovsepian P.E, Lewis D.B, Luo Q, Farinotti A. Corrosion resistance of CrN/NbN superlattice coatings grown by various physical vapour deposition techniques, *Thin Solid Films* 488 (2005) 1–8
- 24 Reinhard C, Eghasarian A.P, Hovsepian P.E. CrN/NbN superlattice structured coatings with enhanced corrosion resistance achieved by high power impulse magnetron sputtering interface pre-treatment, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3685–3692
- 25 Nieto J, Caicedo J. C, Amaya C, Aperador W, Moreno H, Peñafiel J.A, Tirado-Mejía L. Efecto del Voltaje de Polarización Sobre la Resistencia a la Corrosión de Películas de Nitruro de Niobio (NbN), *Revista Colombiana de Física*, vol. 41, No. 1, Enero 2009
- 26 Nordin M, Herranen M, Hogmark S, Influence of lamellae thickness on the corrosion behaviour of multilayered PVD TiN/CrN coatings, *Thin Solid Films* 348 (1999) 202-209
- 27 Wang H.W, Stack M.M, Lyons S.B, Hovsepian P, Münz W.D. The corrosion behaviour of macroparticle defects in arc bond-sputtered CrN/NbN superlattice coatings, *Surface and Coatings Technology* 126 (2000) 279-287
- 28 Ahn S.H, Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 177-178, 2004, pp. 638-644.
- 29 Wasa Kiyotaka, *Thin Films Materials Technology*, William Andrew Inc., 2004
- 30 Albella J.M. Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. Ed. Csic. Madrid.2003. capítulo 1.
- 31 Harscha K.S. Principles of vapor deposition of thin films, Elsevier Ltd. 2006
- 32 Ohring M. Materials science of thin films, Academic Press, 2002
- 33 Mattox D. M. Handbook of physical vapor deposition (pvd) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control, Noyes Publications, New Jersey, 1998
- 34 Bunshah R.F. Handbook of hard coatings: deposition technologies, properties and applications, Noyes Publications, Nueva York 2001
- 35 Cansever N. et al, *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, 2008, p. 5919–5923.
- 36 An. J. Zhang Q.Y, Structure, hardness and tribological properties of nanolayered TiN/TaN multilayer coatings, *Materials Characterization* 58 (2007) 439–446
- 37 Zhang S. Nasar A, Nanocomposite thin films: processing, properties and performance, Imperial College Press, London, 2007, pp. 282,291

-
- 38 Kot M, Rakowski W.A, Major Ł, Major R, Morgiel J. Effect of bilayer period on properties of Cr/CrN multilayer coatings produced by laser ablation, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3501–3506
- 39 Maillé L, Aubert P, Sant C, Garnier P, A mechanical study of W–NyW multilayers, *Surface and Coatings Technology* 180 –181 (2004) 483–487
- 40 Bardal E. Corrosion and protection. Springer-Verlag Ltd, London.2004
- 41 Flórez J.M, Durán M. R, Genescá Ll. J. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión, Instituto Mexicano del Petroleo, www.depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF
- 42 Revie R.W, Uhlig H.H. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering , John Wiley & Sons Inc, New Jersey. 2008
- 43 Perez, N. Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic Publishers, Boston 2004
- 44 Fontana M. G. Corrosion engineering. Mc Graw Hill, New York, 1978
- 45 Brundle C. R, Evans C.A, Wilson S. Encyclopedia of materials characterization, Butxetworch-Heinemann, Boston, 1992
- 46 Cullity B.D, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc, Massachusetts, 1956, p. 262
- 47 Fischer-Cripps A.C. Introduction to Contact Mechanics. Springer New York. 2000.
- 48 Ramírez J.G. Biocompatibilidad de Películas Delgadas de Óxido de Niobio depositadas por sputtering sobre acero inoxidable AISI 316L. *Maestria*. Bogota. Universidad Nacional de Colombia; 2008
- 49 Kimura Kenji, Rutherford Backscattering Spectroscopy, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000pp. 12809–12823
- 50 Wen M, Meng Q.N , Hu C.Q, An T, Su Y.D, Yu W.X , Zheng WT. Structure and mechanical properties of δ -NbN/SiNx and δ' -NbN/SiNx nano-multilayer films deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1702 – 1708
- 51 Kim S.K., *Surface and Coatings Technology*, vol. 177-178, 2004, p. 434–440.
- 52 Olaya J.J, Marulanda D. M, Rodil S. Orientación preferencial en nitruros metálicos depositados con el sistema UBM, *Ingeniería e investigación* vol. 30 No. 1, abril de 2010 (125-129)
- 53 Beltrán E.F. J, y G. H. J. Avance y Perspectiva vol. 21
- 54 Xu X.M, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 5582–5586
- 55 Zhang Q, Leng Y.X, Qi F, Tao T, Huang N. Mechanical and corrosive behavior of Ti/TiN multilayer films with different modulation periods, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 257 (2007) 411–415
- 56 Kuehl Robert O, Diseño de experimentos, Thomson Learning, 2000
- 57 <http://academic.uprm.edu/dgonzalez/6005/Experimento%20de%20un%20solo%20factor%20aleatorio%20y%20Anova.pdf>
- 58 Recco A. A, Deposições reativas por Triodo-Magnetron-Sputtering: efeitos da malha da tela no processo de envenenamento do alvo e nas propriedades de filmes de TiN, Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC,Joinville, 02/04/2004.

- 59 Alfonso J.E, Buitrago J, Torres J, Santos B, Marco J.F, Crystallographic structure and surface composition of NbN_x thin films grown by RFmagnetron sputtering, *Microelectronics Journal* 39 (2008) 1327–1328
- 60 Cooke K.E, Bamber M, Bassas J, Boscarino D, Derby B, Figueras A, Inkson B.J, Rigato V, Steer T, Teer D.G. Multilayer nitride coatings by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. *Surface and Coatings Technology* 162 (2003) 276–287
- 61 Abadias G, Dub S, Shmegeera R. Nanoindentation hardness and structure of ion beam sputtered TiN, W and TiN/W multilayer, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6538–6543
- 62 Romero J, Esteve J, Lousa A. Period dependence of hardness and microstructure on nanometric Cr/CrN multilayers. *Surface & Coatings Technology* 188–189 (2004) 338–343
- 63 Zhao Y, Lin G, Xiao J, Hao Du, Dong C, Gao Lijun. Ti/TiN multilayer thin films deposited by pulse biased arc ion plating, *Applied Surface Science* 257 (2011) 2683–2688
- 64 Savisalo T, Lewis D.B, Hovsepian P.Eh, Munz W.D, Influence of ion bombardment on the properties and microstructure of unbalanced magnetron deposited niobium coatings, *Thin Solid Films* 460 (2004) 94–100
- 65 Bull S.J. Jones A.M, Multilayer coatings for improved performance, *Surface and Coatings Technology* 78 (1996) 173-184
- 66 Li T.S, Li H, Pan F. Microstructure and nanoindentation hardness of Ti/TiN multilayered films, *Surface and Coatings Technology* 137 92001) 225-229
- 67 Li R.L, Tu J.P, Hong C.F, Liu D.G, Sun H.L, Microstructure, mechanical and tribological properties of CrN/W₂N multilayer films deposited by DC magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 470–476
- 68 Ducros C, Sanchette F, Multilayered and nanolayered hard nitride thin films deposited by cathodic arc evaporation. Part 2: Mechanical properties and cutting performances, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1045–1052
- 69 Abadias G, Dub S, Shmegeera R, Nanoindentation hardness and structure of ion beam sputtered TiN, W and TiN/W multilayer hard coatings, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6538–6543
- 70 Romero J. Lousa A. Martínez E. Esteve J, Nanometric chromium/chromium carbide multilayers for tribological Applications, *Surface and Coatings Technology* 163 –164 (2003) 392–397
- 71 Subramanian B, Ananthakumar R, Jayachandran M, Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered coatings, *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 3485–3492
- 72 K. J.Youn. Byun T. J, Jeon G. Han, Bilayer period dependence of CrN/CrAlN nanoscale multilayer thin films, *Superlattices and Microstructures* 45 (2009) 73-79
- 73 Gwang S. Kim. Sang Y. Lee. Jun H. Hahn. Sang Y. Lee, Synthesis of CrNyAlN superlattice coatings using closed-field unbalanced magnetron sputtering process, *Surface and Coatings Technology* 171 (2003) 91–95
- 74 Caicedo J.C, Amaya C, Yate L, Gómez M.E, Zambrano G, Alvarado-Rivera J, Muñoz-Saldaña J, Prieto P, TiCN/TiNbCN multilayer coatings with enhanced mechanical properties, *Applied Surface Science* 256 (2010) 5898–5904
- 75 Barshilia H. C, Prakash M. S, Poojari A, Rajam K.S, Corrosion behavior of nanolayered TiNyNbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process, *Thin Solid Films* 460 (2004) 133–142

-
- 76 Ries L.A.S, Azambuja D.S I, Baumvol I.J.R, Corrosion resistance of steel coated with Ti/TiN multilayers, *Surface and Coatings Technology* 89 (1997) 114-120
- 77 Chou W. J, Yu G.P, Huang J-H, Corrosion behavior of TiN-coated 304 stainless steel, *Corrosion Science* 43 (2001) 2023-2035
- 78 Wang C, Jiang F. Wang F, The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel, *Corrosion Science* 46 (2004) 75–89
- 79 Lin C.H, Duh J.G. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3.5 wt.% NaCl solution, *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 784–787
- 80 Liu C, Bi Q, Matthews A. EIS comparasion on corrosión performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution, *Corrosion Science* 43(2001) 1953-1961
- 81 Chang Y.Y, Wang D.Y. Corrosion behavior of CrN coatings enhanced by niobium ion implantation, *Surface & Coatings Technology* 188–189 (2004) 478– 483
- 82 Liu C, Bi Q, Leyland A, Matthews A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling, *Corrosion Science* 45 (2003) 1243–1256
- 83 Merl D.K, Panjan P, C. M, Macek M. The corrosión behavior of Cr-(C,N) PVD hard coatings deposited on various substrates, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1527–1533
- 84 Chang K.L, Han S, Lin J.H, Hus J.W, Shih H.C, The effect of MEVVA implanted Cr on the corrosión resistance of CrN coated low alloy steel by cathodic arc plasma deposition, *Surface and Coatings Technology* 172 (2003) 72–78
- 85 Kocijan A, Merl D. K, Jenko M. The corrosión behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride, *Corrosion Science* 53 (2011) 776–783.
- 86 Grips W. V.K, Barshilia H. C, Selvi E. V, Kalavati, Rajam K.S. Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 514 (2006) 204–211
- 87 Ananthakumar R, Subramanian B, Kobayashi A, Jayachandran M. Electrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN multilayer coatings, *Ceram. Int.* (2011), doi:10.1016/j.ceramint.2011.07.030
- 88 Dong H, Sun Y, Bell T, Enhanced corrosion resistance of duplex coatings, *Surface and Coatings Technology* 90 (1997) 91-101
- 89
http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science_techno/table_content/sub_3/images/pdfs/024.pdf
- 90 Chipatecua G, Resistencia a la corrosión de multicapas nanométricas de CrNx/Cr depositadas con magnetrón desbalanceado, trabajo presentado para optar al título de magíster en ingeniería área de materiales y procesos, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Bogotá, 2011